

tom 65
1 • 2022
styczeń

ISSN 0473-7733
e-ISSN 2449-9501

cena 44 zł (w tym 8% VAT)

MIESIĘCZNIK

ochrona przed korozją

**Corrosion
Protection**



WYDAWNICTWO
SIGMA-NOT

PEWNOŚĆ W EKSTREMALNYCH WARUNKACH



BELSE

Technologie kompozytowe



BELZONA

Ulepszenie • Naprawa • Ochrona

Organizujemy seminaria
techniczne on-line

- szczegóły na www.belse.com.pl/szkolenia



XV Konferencja Naukowo-Techniczna Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego



PRAKTIKOR STAL-BETON'2022

1–3 czerwca 2022 r.

Hotel Holiday Inn, Warszawa Józefów

Polskie Stowarzyszenie Korozyjne organizuje kolejną Konferencję Naukowo-Techniczną „PRAKTIKOR STAL-BETON 2022”. Konferencja odbędzie się w Hotelu Holiday Inn w Józefowie pod Warszawą.

Coroczne konferencje PSK umożliwiają zdobyć wiedzy w zakresie nowych materiałów i technologii przeciwkorozyjnych stosowanych w różnych gałęziach przemysłu, zapoznanie się z wynikami badań prowadzonych w dziedzinie ochrony przed korozją, a może, przede wszystkim, wymianę doświadczeń między inwestorami, projektantami, kadrą naukową, wykonawcami prac przeciwkorozyjnych i producentami materiałów.

Potwierdzeniem uczestnictwa w konferencji będzie wydane na zakończenie ZAŚWIADCZENIE. Konferencja może być traktowana również jako szkolenie zwiększające i aktualizujące wiedzę personelu akredytowanych laboratoriów badawczych.

Podczas konferencji prezentowane będzie praktyczne podejście do zagadnień korozji i ochrony przed korozją w sesjach: Plenarnej, Powłok (wraz z powłokami ogniochronnymi), Betonowej, Sesji Studiów Przypadków. Przewidziana jest także dyskusja na podstawie wybranych realizacji przedstawionych przez 3-4 firmy wykonawcze. Jeżeli chcą Państwo wygłosić referat nie mieszczący się w tych Sesjach, proszę przesłać informację na adres e-mail: prezes@psk.org.pl Liczba miejsc na referaty jest ograniczona.

ZAPISY wyłącznie na stronie:

<https://psk.org.pl/konferencje-psk2/psk-praktikor-stal-beton-2022>

KONTAKT Urszula Paszek 661 964 144
e-mail: sekretarz@psk.org.pl

TERMINY I OPŁATY

Nadsyłanie tytułów i streszczeń referatów do 31.01.2022 r.

Nadsyłanie pełnych tekstów referatów do 11.03.2022 r.

**ZGŁOSZENIE UCZESTNICTWA – w promocji cenowej:
do 28.02.2022 r.**

**OSTATECZNY TERMIN ZGŁOSZENIA UCZESTNICTWA
do 15.05.2022 r.**

Zapraszamy osoby zaszczepione i z negatywnym testem PCR na COVID-19, wykonanym nie wcześniej niż 48h przed konferencją lub z innym obowiązującym w tym czasie dokumentem. Organizatorzy zastrzegają sobie możliwość odwołania konferencji w przypadku zbyt małej liczby zgłoszeń lub ze względów bezpieczeństwa i ograniczeń związanych z COVID-19.

KOSZTY KONFERENCJI:

CZŁONKOWIE PSK

OPCJA 1 – 1 900 zł netto + VAT (zgłoszenie do dnia 28.02.2022 r.)

OPCJA 2 – 2 150 zł netto + VAT (zgłoszenie od dnia 01.03.2022 r.)

OSOBY NIE BĘDĄCE CZŁONKAMI PSK

OPCJA 3 – 2 250 zł netto + VAT (zgłoszenie do dnia 28.02.2022 r.)

OPCJA 4 – 2 650 zł netto + VAT (zgłoszenie od dnia 01.03.2022 r.)

OSOBY WYGLASZAJĄCE REFERAT

OPCJA 5 – rabat 100 zł netto

Możliwe jest przygotowanie posteru lub odpłatne zareklamowanie swojej firmy w formie prezentacji, pokazów lub wystawy. W tym celu prosimy o kontakt na adres: sekretarz@psk.org.pl

REDAKCJA/EDITORIAL OFFICE: ul. Chopina 6, pok. 202, 44-100 Gliwice, tel.: 32 231 02 24 • www.ochronaprzekorozja.pl
e-mail: redakcja@ochronaprzekorozja.pl

ZESPÓŁ REDAKCYJNY/EDITORIAL STAFF:

Redaktor Naczelna: dr hab. inż. Małgorzata Zubielewicz
Z-ca Red. Naczelnej: mgr Małgorzata Śmieszek-Glanc
Redaktorzy tematyczni: prof. dr hab. inż. Janusz Flis, prof. dr hab. inż. Danuta Kotnarowska, dr inż. Agnieszka Królikowska, dr hab. inż. Ginter Nawrat, dr inż. Wojciech Sokółski, prof. dr hab. inż. Adam Zybura
Redaktor językowy: mgr Jacek Leszczyński – jęz. pol.
Redaktor językowy: mgr Grzegorz Sosna – jęz. ang.
Redaktor statystyczny: mgr inż. Anna Trams

RADA NAUKOWA/SCIENTIFIC COUNCIL:

prof. dr hab. inż. Witold Gnot, *Polska*
prof. dr hab. Henryk Bala, *Polska*
prof. Idalina Vieira Aoki, *Brazylia*
dr inż. Adam Baryłka, *Polska*
mgr inż. Magdalena Borek-Daruk, *Polska*
prof. Pier Luigi Bonora, *Włochy*
dr Henrikas Cesiulis, *Litwa*
prof. dr. rer. nat. Ahmed Abd El-Aziz, *Egipt*
prof. Lorenzo Fedrizzi, *Włochy*
prof. João Salvador Fernandes, *Portugalia*
prof. dr. Damien Féron, *Francja*
prof. dr hab. inż. Janusz Flis, *Polska*
dr Daniel de la Fuente, *Hiszpania*
prof. Andrea Kalendová, *Czechy*
prof. dr hab. inż. Jacek Kijeński, *Polska*
prof. Niki Kouloumbi, *Grecja*
dr Olga Kulikova, *Rosja*
mgr inż. Józef Koziół, *Polska*
dr inż. Agnieszka Królikowska, *Polska*
dr inż. Andrzej Królikowski, *Polska*
prof. Vesna B. Mišković-Stanković, *Serbia*
prof. Roman Nowak, *Finlandia*
dr hab. inż. Hanna Pokhmurska, *Niemcy*
dr inż. Tomáš Prošek, *Czechy*
dr Thadeus Schauer, *Niemcy*
dr inż. Wojciech Sokółski, *Polska*
prof. dr hab. inż. Maria Sozańska, *Polska*
prof. dr hab. inż. Bogdan Szczygieł, *Polska*
dr Judit Telegdi, *Węgry*
prof. dr hab. inż. Tadeusz Wierchoń, *Polska*
prof. dr hab. inż. Tadeusz Zakroczyński, *Polska*

Czasopismo „Ochrona przed Korozją” jest indeksowane w:
Master Journal List: Emerging Sources Citation Index, Scopus, Baztech, Index Copernicus.

Autor za publikację artykułu w czasopiśmie naukowym „Ochrona przed Korozją” otrzymuje 40 punktów zgodnie z komunikatem Ministra Edukacji i Nauki z dnia 1 grudnia 2021 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych.

Wersja papierowa czasopisma jest wersją pierwotną (referencyjną).



Czasopismo wydawane we współpracy z Polskim Stowarzyszeniem Korozyjnym
Czasopismo jest na liście czasopism Europejskiej Federacji Korozyjnej (EFC)

WYDAWNICTWO SIGMA-NOT

WYDAWCA: Wydawnictwo Czasopism i Książek Technicznych SIGMA-NOT
Spółka z o.o., ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa, tel.: 22 818 09 18;
www.sigma-not.pl • Nakład (w tym wersja elektroniczna) do 500 egz.

PRENUMERATA: tel. 22 840 30 86, e-mail: prenumerata@sigma-not.pl
Wskazówki dla Autorów: www.ochronaprzekorozja.pl

OGŁOSZENIA przyjmują:

• Redakcja: tel. 32 231 02 24, e-mail: redakcja@ochronaprzekorozja.pl
• Ewa Sadowska: e-mail: ochronaprzekorozja-reklama@sigma-not.pl
• Dział Reklamy i Marketingu, Warszawa, tel./fax: 22 827 43 65,
e-mail: reklama@sigma-not.pl.
Za treść reklam i ogłoszeń redakcja nie odpowiada.

ARTYKUŁY NAUKOWE / RESEARCH ARTICLES

Użytkowanie i naprawy betonu eksploatowanego w silnie agresywnym środowisku 2

The use and repair of concrete exploited in a highly aggressive environment

— P. Woyciechowski, G. Adamczewski, P. Łukowski

Światłoczułe barwniki organiczne o właściwościach luminescencyjnych – teoria i zastosowanie 12

Photosensitive organic dyes with luminescent properties – theory and application

— A. Duda, B. Kopyciński

OCHRONA PRZED KOROZJĄ W PRAKTYCE / CORROSION PROTECTION IN PRACTICE

Ekspertyza i projekt naprawy konstrukcji żelbetowej zabytkowego wiaduktu im. ks. J. Poniatowskiego w Warszawie 20

Expertise and repair design of the reinforced concrete structure of the historic Poniatowski viaduct in Warsaw

— T. Kordjak

ARTYKUŁY PROMOCYJNE / SPONSORED CONTENT

Metody ochrony powierzchni przed erozją kawitacyjną — R. Masek 26

WYDARZENIA

XV Konferencja Naukowo-Techniczna Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego PRAKTIKOR STAL-BETON'2022 11 okt.

Wirtualna konferencja FireCORR 2021 29

ETCC 2022 European Technical Coatings Congress 30

28. Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna ANTYKOROZJA 31

Bezpłatny webinar PSK „Farby proszkowe i zakres ich zastosowania”

Bezpłatne wykłady on-line „Przyjazna Nauka”

WYDAWNICTWA

Wzorce i Standardy 32

Konstrukcje wieżowe żelbetowe i murowe. Podstawy diagnostyki 33

Z PRASY TECHNICZNEJ

Beton bardziej przyjazny dla klimatu 34

Monitorowanie korozji w betonowym akwarium

Aktualny przegląd ważnych dla przemysłu inhibitorów korozji cynku

MATERIAŁY • URZĄDZENIA • TECHNOLOGIE

Wynalazki. Biuletyn Urzędu Patentowego Nr 26, 27, 28, 29, 30/2021 111 okt.



We protect and beautify the world™

Przyjazne środowisku

ul. Łużycka 8A
81-537 Gdynia
tel. 58 774 99 00
fax 58 774 99 01
customers@ppg.com

PIOTR WOYCIECHOWSKI

ORCID 0000-0002-8127-7559

GRZEGORZ ADAMCZEWSKI

ORCID 0000-0001-8994-8639

PAWEŁ ŁUKOWSKI

ORCID 0000-0002-4636-1034

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Lądowej, Zakład Inżynierii Materiałów Budowlanych, 00-637 Warszawa, Al. Armii Ludowej 16, Polska

DOI: 10.15199/40.2022.1.1

Użytkowanie i naprawy betonu eksploatowanego w silnie agresywnym środowisku

The use and repair of concrete exploited in a highly aggressive environment

W artykule omówiono warunki użytkowania betonów panujące w środowisku wysoce agresywnym, takim jak instalacje techniczne oczyszczalni ścieków. Określono mechanizm degradacji betonu oraz stali zbrojeniowej w czasie użytkowania, w szczególności w kontekście błędów realizacji obiektów. Omówiono typowe techniki napraw w świetle serii norm 1504, przywołując przykłady nowoczesnych materiałów naprawczych z grupy betonów i zapraw PCC a także polimerowych powłok ochronnych. Przedstawiono przykłady praktyczne napraw zrealizowanych w oczyszczalni ścieków.

Keywords: beton, naprawy, korozja, materiały naprawcze, oczyszczalnia ścieków

The paper discusses the conditions of use of concrete in a highly aggressive environment, such as technical installations of a sewage treatment plant. The mechanism of degradation of concrete and reinforcing steel during use was determined, in particular in the context of construction errors. Typical repair techniques were discussed in the light of the series of standards 1504, giving the examples of modern repair materials from the group of concretes and PCC mortars as well as polymer protective coatings. Practical examples of repairs carried out in a sewage treatment plant are presented.

Słowa kluczowe: concrete, repairs, corrosion, repair materials, sewage treatment plant

1. Wstęp

Proces korozji jest zjawiskiem postępującym w czasie i nie jest to postęp liniowy [1,2]. W okresie inicjacji zwykle objawy nie są łatwo zauważalne i rozwijają się lokalnie w mikrostrukturze. W obrazie laboratoryjnym, w tym okresie często obserwuje się początkowe wzmocnienie betonu z uwagi na wypełnienie porów produktami korozji [3,4]. Dopiero przekroczenie naprężeń granicznych wynikających z dalszego wzrostu produktów korozji w porach prowadzi do powstania rys, spękań i lokalnych odspojień. Dalszy przebieg korozji może być szybszy [2]. Im wcześniej przystąpi się do naprawy tym mniejszy może być jej zakres i większa efektywność, jednakże podstawą skutecznej naprawy jest prawidłowa identyfikacja

przyczyny i dobór środków zaradczych adekwatny do zidentyfikowanego mechanizmu korozji [4]. Przeprowadzanie naprawy „po omacku” w oparciu o identyfikację objawów a nie przyczyn ogranicza skuteczność naprawy, a nawet może powodować szybkie pogorszenie stanu konstrukcji (np. z uwagi na zamknięcie środowiska korozyjnego pod warstwą naprawczą). W naprawach konstrukcji betonowych obowiązuje taka sama zasada jak w medycynie: leczyć przyczynę a nie objawy. Narzędzia prawidłowego postępowania zawarte są w normach rodziny PN-EN 1504. Koniecznym etapem jest przeprowadzenie kompleksowych badań diagnostycznych.

Przykładem obiektów, w których szczególnie często pojawiają się problemy korozyjne są zbiorniki technologiczne w oczyszczalniach ścieków.

Prof. dr hab inż. Piotr Woyciechowski – pracownik naukowy i nauczyciel akademicki Zakładu Inżynierii Materiałów Budowlanych, Dyrektor Instytutu Inżynierii Budowlanej na Wydziale Inżynierii Lądowej Politechniki Warszawskiej. Ekspert z zakresu technologii materiałów budowlanych i technologii betonu. Autor wielu publikacji, prac badawczych i licznych ekspertyz technicznych.

E-mail: p.woyciechowski@il.pw.edu.pl

Dr inż. Grzegorz Adamczewski – Adiunkt na Wydziale Inżynierii Lądowej PW. Specjalista z zakresu szeroko rozumianej technologii betonów cementowych oraz polimerowo-cementowych. Zajmuje się diagnostyką konstrukcji z betonu, w tym również z wykorzystaniem technik nieniszczących lub termowizyjnych, a także wielkowskalarową prefabrykacją betonową. Autor wielu publikacji, prac badawczych i licznych ekspertyz technicznych. Posiada uprawnienia budowlane wykonawcze w specjalności konstrukcyjno-budowlanej bez ograniczeń.

E-mail: g.adamczewski@il.pw.edu.pl

Prof. dr hab. inż. Paweł Łukowski, ukończona uczelnia: Politechnika Warszawska. Kierownik Zakładu Inżynierii Materiałów Budowlanych, Wydział Inżynierii Lądowej, Politechnika Warszawska. Zainteresowania zawodowe: modyfikacja materiałów budowlanych, kompozyty polimerowe i polimerowo-cementowe, projektowanie i optymalizacja materiałowa

E-mail: p.lukowski@il.pw.edu.pl

■ Otrzymano / Received: 8.12.2021. Przyjęto / Accepted: 5.01.2022

2. Zagrożenia trwałości ścian z betonu w zbiornikach w oczyszczalni ścieków komunalnych

Zbiorniki w oczyszczalniach ścieków miejskich to z reguły obiekty żelbetowe o różnej funkcji w procesie technologicznym oczyszczania i stałym ruchu (przepływie) ścieków, a zatem o zmiennym wewnętrznym środowisku chemicznym. Zmienność ta wynika zarówno ze zmieniającego się składu ścieków surowych na wejściu do oczyszczalni, jak i ze zmian składu ścieków w kolejnych etapach ich oczyszczania. Zagrożenie agresją chemiczną w obiektach oczyszczalni ścieków miejskich związane jest nie tylko ze składem cieczy działającej na elementy zbiornika, ale także faktem występowania gazów i oparów znajdujących się w przestrzeni nad powierzchnią cieczy [5]. Intensyfikacja tego zagrożenia związana jest także z oddziaływaniami fizycznymi, takimi jak tarcie wynikające z przepływu cieczy i zawartych w niej cząstek stałych, zmiany temperatury atmosferycznej, w tym zamarzanie i rozmrażanie, zmiany poziomu zwierciadła ścieków i związane z tym cykle zawilgocenia i wysychania.

W literaturze przedmiotu [6,7,8,9] podaje się następujące typowe charakterystyki ścieków komunalnych (bytowo-gospodarczych) w oczyszczalniach funkcjonujących w klimacie umiarkowanym:

- duże wahania składu w ciągu doby, tygodnia i roku,
- temperatura na wlocie zimą ok. 10 °C, latem ok. 15°C,
- pH w granicach 6,6 – 8,0,
- zawartość chlorków < 200 mg Cl⁻/dm³,
- zawartość siarczanów < 400 mg SO₄²⁻/dm³,
- zawartość jonów amonowych < 70 mg NH⁴⁺/dm³,
- zawartość zanieczyszczeń organicznych < 450 g m³,
- znacząca i zmienna zawartość agresywnego CO₂,
- wysoka zawartość związków powierzchniowo czynnych (detergentów), które obniżają napięcie powierzchniowe cieczy ułatwiając jej wnikanie w strukturę betonu.

Spośród powyższych czynników bezpośrednie chemiczne działanie korozyjne wobec betonu w strefie jego kontaktu ze ściekami mogą wykazywać czynniki sklasyfikowane w klasach ekspozycji XA według Normy PN-EN 206 [10], takie jak:

- siarczany (jony SO₄²⁻) – destrukcja betonu następuje na skutek powstawania etryngitu (6CaO·Al₂O₃·3SO₃·32H₂O), związku krystalizującego ze zwiększeniem objętości;
- kwasy (jony H⁺) – destrukcja betonu następuje na skutek powstawania łatworozpuszczalnych soli, które mogą być wymywane z betonu;
- agresywny dwutlenek węgla (CO₂ agr.) – produktem wymywanym z betonu jest wodorowęglan wapnia Ca(HCO₃)₂;
- jony amonowe (NH⁴⁺) – destrukcja betonu następuje na skutek zastępowania wapnia w betonie przez jony amonu, co prowadzi do powstania wodorotlenku amonu, który przekształca się w gazowy amoniak NH₃, ulatniający się i zwiększający w ten sposób porowatość betonu;
- jony magnezu (Mg²⁺) – destrukcja betonu następuje na skutek zastępowania wapnia w betonie przez jony magnezu, co prowadzi do powstania wodorotlenku magnezu, nieposiadającego właściwości wiążących.

Klasy ekspozycji betonu wg EN 206 oraz Krajowego Uzupełnienia [11] dotyczą środowiska wodnego, nie obejmują natomiast oddziaływań agresywnych gazów i par ani towarzyszących takim

Tabela 1. Klasyfikacja środowisk gazowych pod względem ich agresywności wobec betonu (na podstawie wymagań PN-B-01800 [12])

Table 1. Classification of gaseous environments in terms of their aggressiveness towards concrete (based on the requirements of PN-B-01800 [12])

Grupa intensywności agresji	Rodzaj gazu i stężenie mg/m ³	Stopień agresywnego oddziaływania gazów na rodzaj konstrukcji w zależności od wilgotności względnej powietrza LA – niski (low); MA – średni (midium); HA – wysoki (high)					
		Betonowa			Żelbetowa		
		RH < 60%	RH = 60-75%	RH > 75%	RH < 60%	RH = 60-75%	RH > 75%
A	CO ₂ < 2000	Brak agresji	Brak agresji	Brak agresji	Brak agresji	Brak agresji	LA
	SO ₂ < 0,5						
	HF < 0,05						
	H ₂ S < 0,05						
	NO ₂ < 0,1						
	Cl ₂ < 0,1						
B	HCl < 0,05	Brak agresji	Brak agresji	LA	Brak agresji	LA	MA
	CO ₂ ≥ 2000						
	SO ₂ : 0,5 ÷ 10						
	HF: 0,05 ÷ 5						
	H ₂ S: 0,01 ÷ 5						
	NO ₂ : 0,1 ÷ 5						
C	Cl ₂ : 0,1 ÷ 1	LA	MA	MA	LA	MA	HA
	HCl: 0,05 ÷ 5						
	SO ₂ : 10 ÷ 200						
	HF: 5 ÷ 10						
	H ₂ S: 5 ÷ 100						
	NO ₂ : 5 ÷ 25						
D	Cl ₂ : 1 ÷ 5	MA	HA	HA	MA	HA	HA
	HCl: 5 ÷ 10						
	SO ₂ ≥ 200						
	HF ≥ 10						
	H ₂ S ≥ 100						
	NO ₂ ≥ 25						

oddziaływaniami innych czynników intensyfikujących (np. cykle zamarzania - rozmrażania, czy wahania zwierciadła cieczy, które z zasady występują w zbiornikach oczyszczalni). Agresja środowisk gazowych wobec betonu może być szczególnie intensywna z uwagi na mniejsze niż w przypadku cieczy opory dyfuzji czynnika lotnego w porach, a zatem dużą efektywność powierzchni działania czynnika agresywnego, obejmującą wewnętrzne ścianki porów w głębi betonu.

Aktualnie, ani w skali europejskiej ani w skali Polski, nie ma normowych regulacji dotyczących ustalania klas ekspozycji w zbiornikach oczyszczalni ścieków, w tym w szczególności regulacji dotyczących agresji środowisk gazowych wobec betonu. W polskiej literaturze naukowej ale także w praktyce budowlanej wykorzystywane są zasady zawarte w archiwalnej Normie Polskiej PN-B-01800 [12], która zawiera klasyfikację najczęściej występujących gazów pod kątem ich agresywności, z rozróżnieniem agresji wobec betonu i żelbetu oraz z uwzględnieniem wilgotności względnej powietrza (tabela 1). Według tej klasyfikacji wyróżnia się trzy poziomy agresywności: LA – niski, MA – średni i HA – wysoki. Na podstawie tej normowej klasyfikacji w przeszłości formułowano w normach, wytycznych i zaleceniach, wymagania wobec ochrony materiałowo-strukturalnej, konstrukcyjnej i powierzchniowej obiektów z betonu narażonych na agresję środowisk gazowych. W działalności eksperckiej można tę klasyfikację potraktować jako narzędzie wstępnej oceny potencjalnych przyczyn destrukcji elementów z betonu, na podstawie badań charakterystyk środowiska w otoczeniu konstrukcji.

Spośród wymienionych w tabeli czynników, zagrożeniem dla betonu zbiorników w oczyszczalni jest przede wszystkim siarkowodór występujący w przestrzeni nad ściekami. Dla żelbetu niebezpieczny może być także dwutlenek węgla i amoniak [13].

W warunkach beztlenowych bakterie redukujące siarczany wytwarzają siarkowodór (H_2S) ze związków siarki obecnych w ściekach. Po emisji do przestrzeni powietrznej kanałów H_2S jest ponownie utleniany do siarki elementarnej, a następnie, przez bakterie utleniające siarkę, do biogenicznego kwasu siarkowego (VI) (rys. 1). W ten sposób beton w przestrzeni nad lustrem cieczy jest szczególnie narażony na korozję kwasową i siarczanową [14,15,16].

3. Dobór materiałów do ochrony powierzchniowej a trwałość betonu w silnie agresywnym środowisku

Zbiorniki żelbetowe oczyszczalni ścieków projektowane są jako obiekty o minimalnym okresie eksploatacji wynoszącym 50 lat. Wewnętrzna powierzchnia takich zbiorników narażona jest na oddziaływanie wielu czynników agresywnych, w tym z reguły odpowiadających klasom ekspozycji XA3 i XF2 oraz wskazanym wcześniej oddziaływaniom środowisk gazowych nieujętych jednoznacznie w klasach ekspozycji. Zapewnienie wymaganej trwałości w tych trudnych warunkach ekspozycji wymaga szczególnie przemyślanego doboru rozwiązań w zakresie ochrony strukturalnej i konstrukcyjnej, zgodnie z wymaganiami PN-EN 206 [10] i EC2 [18]. Nieodzowna jest także powierzchniowa ochrona powłokowa, dobrana i zaprojektowana na etapie projektowania zbiornika, oraz staranność jej wykonania na etapie budowy. Mając na uwadze względy techniczne wynikające z charakterystyki użytkowej obiektu oraz dostępne ogólne dokumenty odniesienia, a w szczególności rodzinę norm PN-EN 1504 (części 1–10) [19] należy stwierdzić, że kompleksowe opracowanie projektu ochrony powierzchniowej powinno stanowić element dobrej praktyki budowlanej. Przestrzeganie procedur technicznych zgodnie z zaleceniami rodziny norm PN-EN 1504 [19] umożliwia osiągnięcie dobrej jakości i wymaganej trwałości ochrony powierzchniowej betonu.

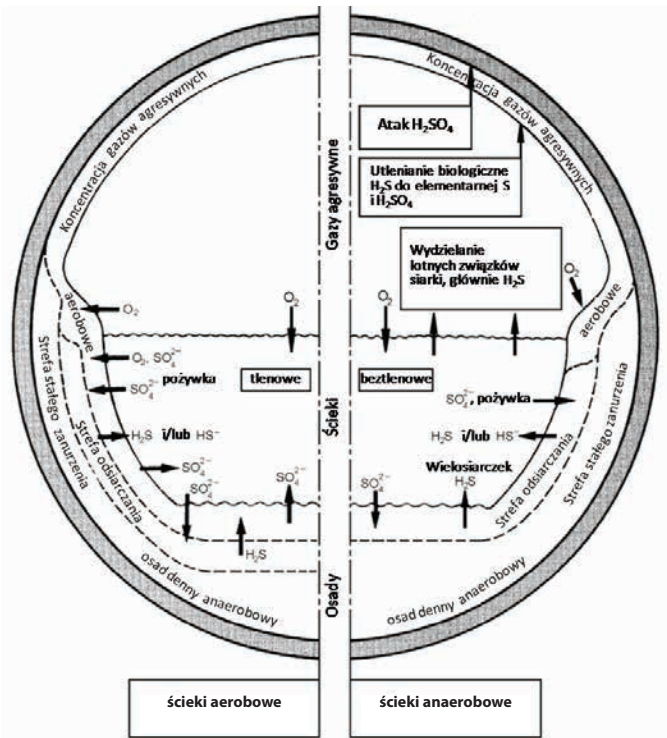
Problematyka doboru powłok ochronnych betonu pojawia się podczas etapu projektowania konstrukcji jak również podczas projektowania naprawy betonu z uwagi na uszkodzenia powstałe w agresywnym środowisku.

W dalszej części artykułu przedstawiony zostanie przykład dotyczący oczyszczalni ścieków komunalnych, ilustrujący złożoność omawianej tematyki i cyhające na uczestników procesu budowlanego niebezpieczeństwa.

4. Opis technologiczny i techniczny oczyszczalni ścieków komunalnych

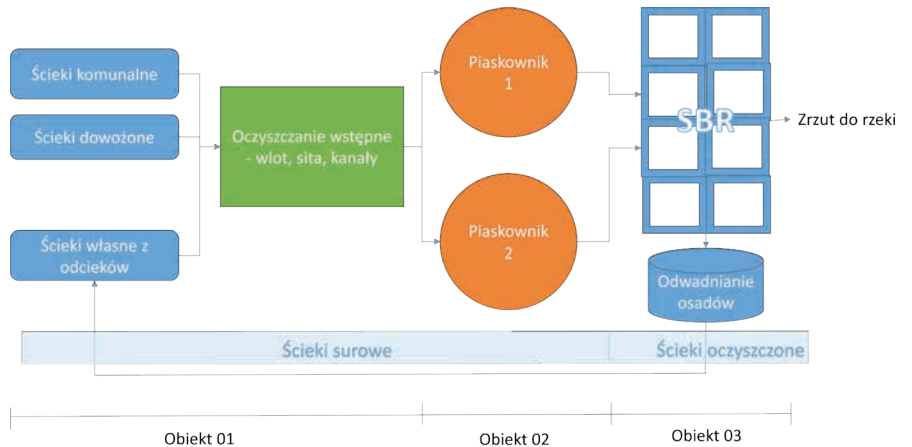
Oczyszczalnia składa się z trzech głównych obiektów (rys. 2), z których pierwszy i drugi obejmują urządzenia oczyszczania wstępnego (budynek techniczny – Obiekt 01 i piaskowniki – Obiekt 02) a trzeci to reaktor biologiczny SBR wraz z urządzeniami towarzyszącymi (obiekt 03).

Przez obiekty 01 i 02 przepływają ścieki surowe, które podlegają kolejnym etapom oczyszczania mechanicznego. W obiekcie 03 ścieki wstępnie oczyszczone podlegają dalszemu procesowi



Rys. 1. Schemat ilustrujący agresywne działanie związków siarki występujących w ściekach i w oparach nad ściekami [17]

Fig. 1. Diagram illustrating the aggressive effect of sulfur compounds present in wastewater and in vapors above the wastewater [17]

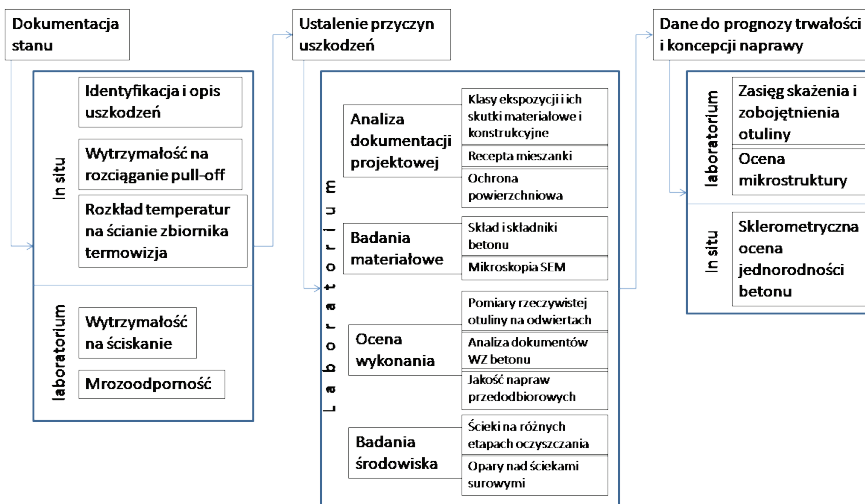


Rys. 2. Schemat technologiczny działania oczyszczalni

Fig. 2. Technological scheme of the sewage treatment plant operation

oczyszczania – biologicznemu – z wykorzystaniem osadu czynnego. Oznacza to, że ściany kolejnych zbiorników w ciągu technologicznym mają kontakt ze stopniowo zmieniającym się środowiskiem. Wpływa to na ocenę agresywności środowiska wobec betonu w kolejnych zbiornikach i może prowadzić do ustalenia innych klas ekspozycji, przypuszczalnie w kierunku mniejszej agresywności w końcowym etapie procesu oczyszczania. Projekt żelbetowej konstrukcji oczyszczalni został wykonany według normy PN-B-03264:2002 [20].

W Obiekcie 01, który ma konstrukcję żelbetową monolityczną ścianową, znajdują się dwa prostokątne zbiorniki – górny i dolny.



Rys. 3. Schemat postępowania diagnostycznego

Fig. 3. Diagram of the diagnostic procedure

Głębokość zbiornika górnego, który ma charakter przepływowych kanałów, wynosi 1,28 m z lokalnym pogłębieniem do 2,85 m, zaś głębokość zbiornika dolnego – 3,30 m.

W obiekcie 02 znajdują się dwa cylindryczne zbiorniki o średnicy wewnętrznej ok. 4 m i wysokości całkowitej ok. 7 m oraz połączone z nimi wielokomorowy zespół zbiorników prostokątnych o wysokościach od 2,62 m do 7,87 m, zakończony rurą wyprowadzającą wstępnie oczyszczone ścieki do obiektu 03.

W projektach zbiorników obiektów 01 i 02 przyjęto takie same założenia materiałowo-technologiczne. Beton konstrukcyjny w częściach zbiornikowych zaprojektowano jako beton wodoszczelny C30/37 (B37) W8 z cementem CEM III/A 32,5 N-NA HSR LH. Założono użycie stali zbrojeniowej klasy AIIIIN (gatunek RB500W). Przewidziano strukturalną ochronę betonu zbiornika oraz ochronę powierzchniową w postaci izolacji wewnętrznej chemoodpornej dwuwarstwowej bitumiczno-epoksydowej, odpornej na ścieranie.

W projekcie zbiorników obiektu 03 elementy konstrukcyjne zbiorników zaprojektowano z betonu C30/37 (B37), F150, W8 z cementem CEM III/A 32,5 N-NA HSR LH a także przewidziano strukturalną ochronę betonu zbiornika oraz ochronę powierzchniową w postaci zabezpieczenia powierzchni zaprawą cementowo-epoksydową ECC o podwyższonej chemoodporności. Dodatkowo w strefie wahań zwierciadła ścieków tj. od poziomu 0,5 m poniżej najniższego poziomu ścieków do poziomu korony zbiornika oraz na wszystkich powierzchniach wewnętrznych kanałów zamkniętych, przewidziano wykonanie powłoki chemoodpornej, systemowej epoksydowo-bitumicznej.

Klasy ekspozycji powierzchni betonowych wszystkich zbiorników zostały przyjęte następująco:

- powierzchnie wewnętrzne
 - strefa od poziomu 0,5 m poniżej zasięgu wahań zwierciadła ścieków do korony zbiorników - klasa ekspozycji XA3, o ile stężenie jonów chlorkowych ≤ 500 mg/l,
 - strefa od dna do poziomu 0,5 m poniżej zasięgu wahań zwierciadła oraz dno zbiorników – klasa ekspozycji XA1,
 - powierzchnie zewnętrzne
 - elementy w kontakcie z gruntem – klasa ekspozycji XA1,
 - powierzchnie zewnętrzne części nadziemnej – klasa ekspozycji XF1.
- Przedmiotem inspekcji były wybrane, udostępnione powierzchnie wewnętrzne ścian zbiorników, mające kontakt ze środowiskiem ścieków i ich oparów (rys. 4).

5. Uszkodzenia zbiorników i zakres diagnostyki

W oczyszczalni miejskiej będącej przedmiotem niniejszego artykułu, w trzecim roku jej użytkowania, w niektórych żelbetonowych zbiornikach technologicznych stwierdzono znaczne uszkodzenia betonu. Na wewnętrznych powierzchniach tych zbiorników, po krótkim tym okresie eksploatacji, ubytki otuliny zbrojenia obejmowały dużą powierzchnię, a ich zasięg w głąb betonu na podstawie wizualnej oceny zgrubnej oszacowano miejscami na 1-2 cm. Przedmiotem analiz była ocena środowiskowych i materiałowych przyczyn wystąpienia bardzo szybkiego postępu destrukcji betonu.

W obiektach, w których stwierdzono liczne uszkodzenia betonu przeprowadzono następujące kompleksowe działania diagnostyczne:

- ogólną ocenę stanu technicznego wewnętrznych betonowych powierzchni zbiorników oczyszczania wstępnego na podstawie inspekcji,
- zebranie informacji o konstrukcji na podstawie archiwalnej dokumentacji technicznej,
- analizę środowiska oddziałującego na beton w konstrukcji, w tym badania laboratoryjne próbek ścieków pobranych na różnych etapach procesu technologicznego oczyszczania oraz badania laboratoryjne próbek środowiska gazowego pobranego z nad zwierciadła ścieków;
- badania betonu obejmujące:
 - ocenę makroskopową powierzchni,
 - oszacowanie składu betonu,
 - ocenę wytrzymałości na ściskanie na podstawie odwiertów rdzeniowych,
 - ocenę jednorodności cech mechanicznych na podstawie badań sklerometrycznych,
 - ocenę przypowierzchniowej wytrzymałości na rozciąganie betonu po usunięciu powłoki,
 - ocenę odporności na działanie cykli zamrażania i rozmrażania,
- analizę przyczyn uszkodzeń na podstawie wyników badań materiałowych oraz wyników analizy środowiska oddziałującego na obiekt,

W celach porównawczych wybrane działania diagnostyczne (rys. 3) prowadzono równolegle w odniesieniu do jednego ze zbiorników, w którym żadnych objawów destrukcji betonu nie stwierdzono podczas wstępnej inspekcji.

6. Szczegółowa identyfikacja stanu przegród w analizowanym obiekcie

Objawy degradacji betonu stwierdzono w zbiornikach obiektów 01 i 02, wobec czego czynności diagnostyczne dotyczące konstrukcji obiektu prowadzono w pełnym zakresie w wybranych miejscach tych zbiorników. Pobrano również próbki w celach porównawczych z obiektu 03, w którym nie stwierdzono destrukcji betonu. Badania środowiska korozyjnego (ścieków i powietrza) wykonano na próbkach pobranych w różnych etapach procesu oczyszczania.

Wstępna inspekcja wizualna i wstępny przegląd dokumentacji pozwoliły sprecyzować następujące główne cele badań i analiz:

- ustalenie i udokumentowanie stanu ścian zbiorników,
- ustalenie przyczyn stwierdzonych uszkodzeń,
- zebranie danych do prognozy trwałości oraz do opracowania koncepcji naprawy.

W miejscach szczegółowej inspekcji ścian, ale także w wielu innych ich obszarach, widocznych przez otwory rewizyjne w stropie, stwierdzono objawy zaawansowanej korozji powierzchniowej betonu ścian zbiorników. Nie stwierdzono natomiast objawów korozji w zbiornikach obiektu 03. W zbiorniku dolnym obiektu 01 nie stwierdzono objawów korozji (rys. 4), ale należy zaznaczyć, że dostęp do tego zbiornika był utrudniony i jedynie fragmentaryczny.

Schemat technologiczny oczyszczania ścieków wskazuje, że w poszczególnych wymienionych wyżej zbiornikach znajdują się ścieki na różnym etapie procesu oczyszczania, co może wpływać na ich różną agresywność w stosunku do betonu.

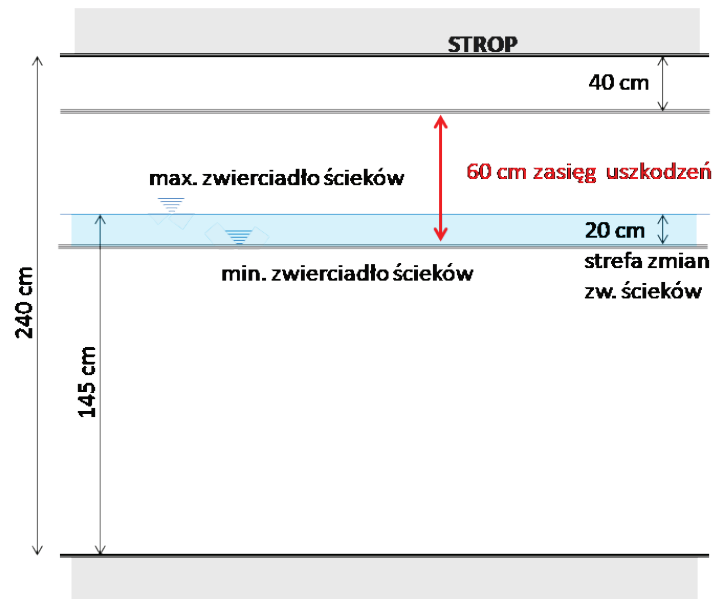
Ściany zbiornika w obiekcie 02 mają kontakt ze ściekami po wstępnym oczyszczeniu mechanicznym. Przedmiotem szczegółowych badań i dokumentacji zdjęciowej w tej części była jedna ze ścianek tego zbiornika. Powierzchnie wewnętrzne zbiornika charakteryzują się licznymi ubytkami powłoki bitumicznej i rozległymi wykruszeniami betonu, zarówno o charakterze powierzchniowym, jak i liniowym – wzdłuż krawędzi o zasięgu orientacyjnie w strefie ponad zwierciadłem ścieków.

Objawy stwierdzone w zbiornikach obiektów 01 i 02 są podobne, mimo że agresywne środowisko w tych zbiornikach może być w pewnym stopniu zróżnicowane. W obu przypadkach maksymalna głębokość wykruszeń betonu w okresie 3 lat użytkowania Oczyszczalni przekroczyła 2 cm (rys. 5). Badanie organoleptyczne wykruszeń dowodzi znacznego stopnia dezintegracji strukturalnej betonu – niektóre luźno osadzone ziarna kruszywa łatwo wypadają przy dotknięciu. Zasięg pionowy powyższych zmian obejmuje strefę do ok. 60 cm powyżej zwierciadła ścieków, tzn. strefę wahań poziomu ścieków oraz strefę rozpryskowo-gazową (rys. 4). W przypadku zbiornika obiektu 01 oznaczało to pełną wysokość użytkową zbiornika, co może oznaczać w dalszej perspektywie czasowej propagację uszkodzeń na dolną powierzchnię stropu.

7 Badania laboratoryjne

7.1 Badania składu i właściwości betonu

Wyniki badań *in situ* i badań laboratoryjnych próbek betonu prowadzą do wniosku o ogólnej dobrej jakości betonu w ścianach zbiorników. Klasa wytrzymałości na ściskanie oceniana na odwiertach rdzeniowych jest znacznie wyższa niż zakładano w specyfikacji. Strefa przypowierzchniowa betonu charakteryzuje się dość wysoką wytrzymałością na rozciąganie (wyniki powyżej 2,5 MPa w teście *pull-off*), chociaż wśród 6 wyników uzyskano również wartość 0,9 MPa, co wskazuje na lokalne osłabienie betonu w badanym miejscu. Badanie sklerometryczne w różnych miejscach wysokości ściany zbiornika, w pobliżu miejsc z wyraźnymi, głębokimi ubytkami otuliny, wskazuje na wysoką jednorodność betonu (odchylenie standardowe liczby odbicia z 15 pomiarów wynosi 2,7). Wysokie wartości liczby odbicia pozwalają oszacować wytrzymałość na ściskanie na poziomie powyżej 50 MPa, co zostało potwierdzone w testach odwiertów. Przeprowadzono również badanie w celu określenia mrozoodporności betonu. Ze względu na niewielką liczbę rdzeni postanowiono poddać pojedynczą próbkę cyklowi typowym dla badania odporności powierzchniowej na zamrażanie/rozmarzanie w warunkach nasycenia wodą. Po 56 cyklach takiego badania próbka nie wykazała łuszczenia powierzchni. Ocena składu betonu w konstrukcji wykazała zasto-



Rys. 4. Orientacyjny zasięg uszkodzeń na wysokości ściany zbiornika w obiekcie 01
Fig. 4. Approximate extent of damage at the level of the tank wall in the structure 01



Rys. 5. Uszkodzone powierzchnie elementów zbiornika w obiekcie 02
Fig. 5. Damaged surfaces of the tank elements in the structure 02

sowanie kruszywa granitowego o uziarnieniu do 16 mm, co jest zgodne z recepturą. Testy SEM-EDS zastosowane do identyfikacji rodzaju cementu wykazały obecność cząstek żużla w betonie, co wskazuje na zastosowanie cementu CEM III lub CEM II S.

7.2 Badania środowiska w zbiornikach

Celem badań było dokonanie oceny jakości ścieków dopływających do oczyszczalni miejskiej. Pobrano dwie próbki chwilowe ścieków: na wejściu do oczyszczalni, oznaczone jako „Wejście” i po przejściu przez piaskownik oznaczone jako „Piaskownik” oraz uśrednioną próbkę dobową ścieków oznaczoną jako „Mieszane”, umieszczając „sampler” do próbkowania w strefie początkowej układu technologicznego, tj. w obszarze oznaczonym jako „Wejście”.

W pobranych ściekach wskaźniki chemiczne oznaczono następującymi metodami: pH – potencjometrycznie PN - EN ISO 10523:2012 [21], pE – przewodność właściwą – konduktometrycznie PN-EN-27888:1999 [22], CO₂ wolny PN-C-04547-01:1974 [23], CO₂ agresywny PN-C-04547-03:1974 [24], zasadowość PN EN ISO 9963-1:2001+Ap1:2004 [25], chlorki metodą miareczkową wg Mohra PN-ISO 9297:1994 [26], siarczany metodą turbidymetryczną w aparacie HACH DR 2000, wapń i magnez PN-ISO 6059:1999 [27], twardość ogólna PN-ISO 6059:1999 [27], azotu amonowego PN-ISO

Tabela 2. Ocena zagrożenia chemicznego betonu substancjami obecnymi w ściekach
Table 2. Chemical hazard assessment of concrete with substances present in sewage

Czynnik agresywny	Zakres zawartości w ściekach	Ocena zagrożenia wobec betonu
Siarczany	60 ÷ 95 mg/l	Brak zagrożenia wg PN-EN 206 (zagrożenie przy zawartości > 200 mg/l)
pH	7,2 ÷ 8	Brak zagrożenia wg PN-EN 206 (zagrożenie przy pH < 6,5)
CO ₂ agresywny	15,4 ÷ 46,2 mg/l	Zagrożenie – klasa ekspozycji XA1 (przy zawartości 15 ÷ 40 mg/l) lub XA2 (przy zawartości 40 ÷ 100 mg/l) wg PN-EN 206
NH ₄ ⁺	Azot amonowy: 70 ÷ 100 mg/l, co oznacza po przeliczeniu: 90 ÷ 130 mg/l NH ₄ ⁺	Duże zagrożenie – klasa ekspozycji XA3 (przy zawartości 60 ÷ 100 mg/l) i poza skalą (> 100 mg/l) wg PN-EN 206
Mg ²⁺	50 ÷ 60 mg/l	Brak zagrożenia wg PN-EN 206 (zagrożenie przy zawartości > 300 mg/l)

Tabela 3. Ocena zagrożenia chemicznego betonu substancjami gazowymi występującymi w przestrzeni nad ściekami (na podstawie PN-B-01800)
Table 3. Assessment of the chemical hazard of concrete with gaseous substances present in the space above the sewage (based on PN-B-01800)

Czynnik agresywny	Zakres zawartości w przestrzeni nad ściekami	Ocena zagrożenia wobec betonu
Siarkowodor H ₂ S	14 ÷ 33 mg/m ³	Średnie zagrożenie korozyjne (m _a) dla betonu, silne zagrożenie korozyjne (h _a) dla żelbetu
Amoniak NH ₃	80 ÷ 320 µg/m ³	Brak zagrożenia
Dwutlenek węgla CO ₂	730 ÷ 1342 [mg/m ³]	Brak zagrożenia dla betonu, słabe zagrożenie korozyjne (la) dla żelbetu

7150:2002 [28], azotu azotanowy (V) PN-82/C-04576.08 [29], fosfor ogólny PN-EN ISO 6878:2006+Ap1:2012+Ap2:2012 [30], fosfor fosforanowy PN-EN ISO 15681-1:2006 Ap1:2012+Ap2:2012 [31], zawiesiny ogólne PN-EN 872:2005+Ap1:2007[32], BZT5 PN-EN 1899-1:1999 [33], PN-EN 1899-2:1999 [34], ChZT PN-ISO 15705:2005 [35], TOC – w aparacie firmy Shimadzu5000.

Próbki powietrza pobrano bezpośrednio nad powierzchnią ścieków w pięciu lokalizacjach w obszarze zbiorników 01/1 i 02/2. Próbki powietrza pobrano metodą aspiracyjną przy użyciu roztworów pochłaniających: dla amoniaku roztworem pochłaniającym jest 0,005M kwas siarkowy (VI) – H₂SO₄, a dla siarkowodoru 2 % octan cynku Zn(CH₃COO)₂. Oznaczano stężenie siarkowodoru (metodą spektrofotometryczną), amoniaku (metodą kolorymetryczną) i dwutlenku węgla w strefie nad powierzchnią zwierciadła ścieków.

Pomiary temperatury wnętrza zbiorników, wykonane metodą termowizyjną, posłużyły do oszacowania rozkładu temperatury na ściankach zbiorników w strefie powyżej zwierciadła ścieków. Podczas pomiarów temperatura powietrza atmosferycznego na zewnątrz zbiorników wynosiła 2–3°C poniżej zera. Stwierdzono, że temperatura powierzchni betonowej ścianki zbiornika na wysokości zwierciadła ścieków (ok. 1 m poniżej szczytu zbiornika) w tych warunkach wynosiła ok. 12°C i malała w kierunku szczytu zbiornika do wartości o ok. 7°C.

Ocena potencjalnej agresywności środowiska wobec żelbetu Ścieki

W ramach badań wykonano oznaczenia substancji występujących w ściekach. Na podstawie wyników tych oznaczeń można stwierdzić, że spośród czynników potencjalnie niebezpiecznych, w ilościach mogących stanowić rzeczywiste zagrożenie dla trwałości żelbetu występuje agresywny dwutlenek węgla oraz jony amonowe (tabl. 2).

Brak agresywności kwasowej potwierdza dodatkowo wysoka zasadowość ogólna (Zog), nie mniejsza niż 7,9 mmol/l, czyli 86,9 mg CO₂. Oznacza to, że pH równowagowe (pHn), które można oszacować ze wzoru pHn = 11,39 – 2logZog, wynosi ok. 3,9. Indeks Lange-

liera IL = pH – pHn = 3,3, co oznacza m.in. brak agresji kwasowej pochodzącej ze ścieków.

Pozostałe oznaczone w ściekach substancje nie stanowią zagrożenia chemicznego dla betonu. Wartości BZT5 i ChZT są na poziomie typowym dla ścieków komunalnych i nie wskazują na istotne niebezpieczeństwo generowania znacznych ilości dodatkowych agresywnych czynników (H₂S i CO₂) w procesie zagniwania (niekontrolowanej fermentacji składników organicznych w warunkach beztlenowych).

Substancje gazowe

W ramach niniejszej pracy wykonano oznaczenia stężeń substancji gazowych występujących w przestrzeni nad ściekami (tabela 3). W tabeli 3 przedstawiono ocenę zagrożenia korozyjnego dla betonu i żelbetu. Ponieważ Norma Europejska PN-EN 206 [10] nie odnosi się do agresywności środowisk gazowych, ocenę przeprowadzono na podstawie (nieaktualnej) Normy Polskiej PN-B-01800:1980 [12]

Na podstawie wyników tych oznaczeń można stwierdzić, że spośród czynników potencjalnie niebezpiecznych, w ilościach mogących stanowić rzeczywiste zagrożenie dla trwałości żelbetu występuje dwutlenek węgla oraz przede wszystkim siarkowodor. Działanie

gazowego dwutlenku węgla może prowadzić do obniżenia zasadowości otuliny betonowej, a w konsekwencji do korozji zbrojenia stalowego; stężenie CO₂ nie jest jednak bardzo wysokie (zagrożenie korozją żelbetu występuje, ale jest niewielkie). Obecność siarkowodoru w oznaczonym stężeniu może natomiast skutkować inicjacją procesów korozyjnych (korozja kwasowa i siarczanowa).

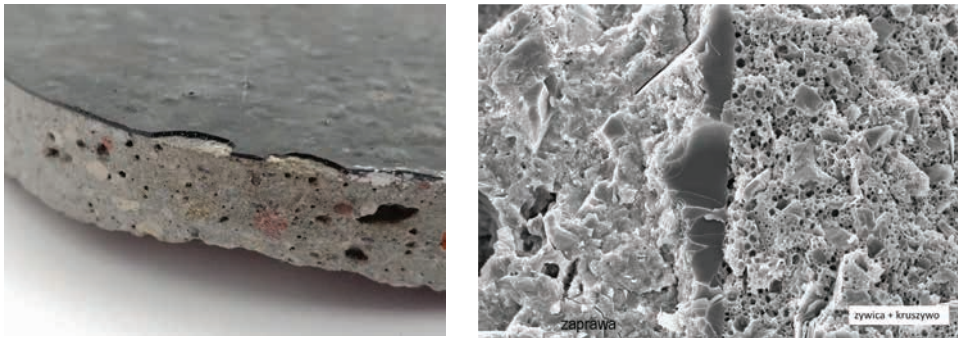
Zagrożenie termiczne

Analiza pomiarów termowizyjnych wewnętrznych powierzchni zbiorników pozwala oceniać, że istnieje realne zagrożenie oddziaływania temperatury ujemnej w strefie rozbryzgowo-gazowej zbiornika. Szacuje się, że już w przypadku obniżenia temperatury zewnętrznej do poziomu -9 °C występuje możliwość zamarznięcia powierzchni zbiornika 02/2 nieznacznie powyżej zwierciadła ścieków. Cykliczne oddziaływania tego rodzaju w odniesieniu do betonu o wysokiej wilgotności, stanowią środowisko agresywne możliwe do sklasyfikowania jako klasa ekspozycji XF3. W przypadku zbiornika 01/1, w którym odległość od stropu zbiornika do zwierciadła ścieków jest mniejsza, ryzyko zamarzania występuje przy relatywnie mniejszym mrozie.

7.3 Badania powłoki

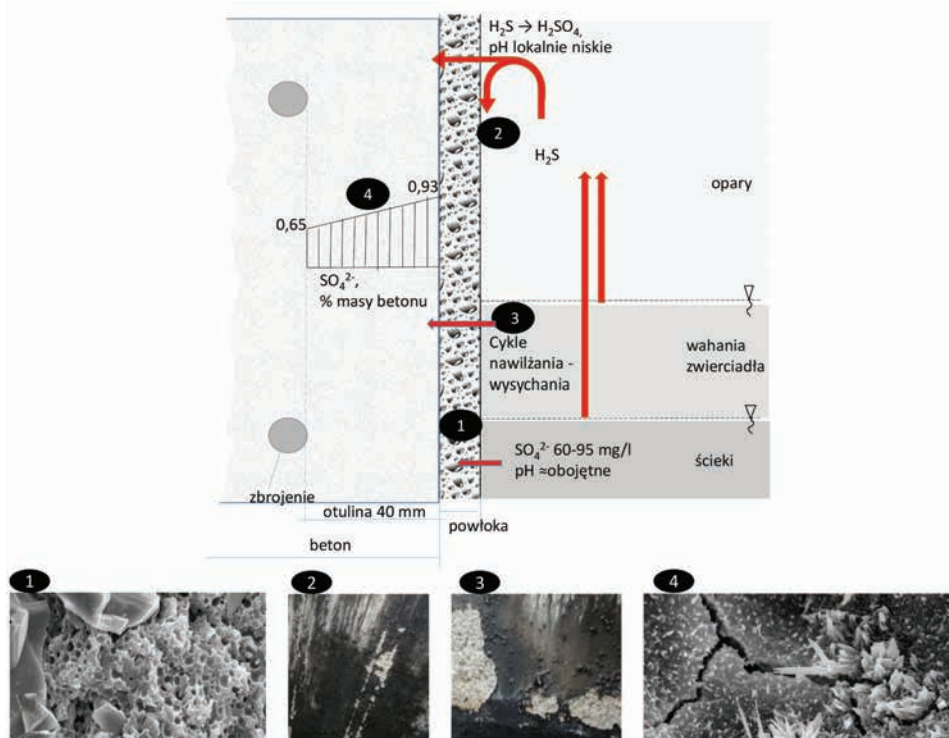
Grubość powłoki chemoodpornej epoksydowej określono bezpośrednio na próbkach pobranych z konstrukcji (rys. 6a). Zmierzone grubości odspójonej powłoki za pomocą śruby mikrometrycznej, uzyskując wyniki ok. 0,45 mm. Zgodnie z charakterystyką zastosowanej żywicy odpowiada to grubości niespełna dwóch warstw, przy założeniu ich wykonania zgodnie z zaleceniami producenta (wg karty produktu – wymagana grubość jednej warstwy ok. 250 µm (0,25mm).

Badania mikrostruktury powłoki chemoodpornej i strefy jej kontaktu z podłożem betonowym przeprowadzono przy pomocy mikroskopu skaningowego na przełamach (rys. 6b). Prezentowana na zdjęciach strefa kontaktowa pomiędzy zaprawą, a chemoodporną powłoką przedstawia prawidłowe połączenie dwóch materiałów, bez widocznych pęknięć i uszkodzeń. Obrazy mikrostruktury po-



Rys. 6. Grubość powłoki chemoodpornej na rdzeniu pobranym do badań (a) oraz mikrostruktura widoczna w obserwacjach SEM – powiększenie ok. 1500x (b)

Fig. 6. Thickness of the chemically resistant coating on the core sampled for the tests (a) and the microstructure visible in the SEM observations – magnification ca. 1500x (b)



Rys. 7. Mechanizm destrukcji betonu zbiorników oczyszczalni [17]

Fig. 7. Mechanism of concrete destruction of sewage treatment plant tanks [17]

kazują matrycę polimerową powłoki epoksydowej oraz wypełniacz w postaci drobnych ziaren kruszywa. Na powiększeniach można wyraźnie zaobserwować znaczną ilość porów znajdujących się w matrycy polimerowej – pory mają wymiary średnicy ok. 3-7 μm . Na podstawie zdjęć SEM trudno jest jednoznacznie określić porowatość powłoki chemoodpornej, jednakże można stwierdzić, że ilość porów jest nadspodziewanie duża. Taka sytuacja sprzyja obniżeniu zdolności powłoki do ochrony przed wnikaniem i przenikaniem substancji agresywnych, zwłaszcza gazowych.

8. Identyfikacja mechanizmu korozyjnego

Kluczowym elementem diagnostyki obiektu i projektu naprawy jest zrozumienie mechanizmu destrukcji, który wystąpił w obiekcie. Mechanizm ten przedstawiono na rys. 7, ilustrując zdjęciami wykonanymi w ramach niniejszej ekspertyzy. Ciecz (ścieki) w zbiornikach oczyszczalni, nawet w obszarze początkowych procesów

oczyszczania (gdzie stężenia substancji agresywnych są najwyższe) nie stanowi środowiska o szczególnie wysokiej agresywności wobec dobrej jakości betonu, natomiast odpowiednio dobrana przez projektanta i następnie wykonana przez wykonawcę robót budowlanych odpowiedniej jakości powłoka z żywicy epoksydowej powinna być na takie środowisko w pełni odporna. W obecnie analizowanej sprawie projektant nie określił prawidłowej powłoki chemoodpornej i jej grubości i wykonawca robót nie zastosował odpowiedniej powłoki chemoodpornej. Powyższe stanowiło kluczowy czynnik decydujący o tak szybko postępującej korozji betonów na oczyszczalni. Jednocześnie trzeba zauważyć, że w zbiorniku, w wyniku zachodzących procesów chemicznych i fizyko-chemicznych, występują dodatkowe czynniki agresywne – różne w poszczególnych strefach zbiorników. Poziom zwierciadła ścieków waha się okresowo w dość znacznym zakresie, prowadząc do występowania w obrębie ścian obszarów cyklicznego nawilżania ściekami i wysychania, co intensyfikuje agresywne oddziaływanie w tej strefie. Tłumaczy to szczególną intensywność destrukcji ścian obserwowaną w tej strefie, natomiast kluczowe przyczyny destrukcji (związane z jakością powłoki) będą rozważone dalej.

Ścieki przepływające przez zbiorniki stanowią źródło emisji oparów, w tym przede wszystkim siarkowodoru i amoniaku, przy czym stwierdzone stężenia są typowe dla oczyszczalni ścieków komunalnych, pomimo iż są wysokie w kontekście agresji wobec betonu. Natomiast stężenia te nie powinny zagrażać trwałości powłoki epoksydowej.

Unosząc się konwekcyjnie w górę zbiornika, opary siarkowodoru są utleniane przez bakterie aerobowe osadu zgromadzonego na powierzchniach przegród, do postaci kwasu siarkowego H_2SO_4 i skraplają się na powierzchni ścian i stropów. Stanowi to o występowaniu dodatkowego czynnika agresywnego w postaci obniżonej wartości pH. Rozkład wartości pH na powierzchniach może być losowy, determinowany lokalnie aktywnością organizmów aerobowych, a także termodynamicznymi charakterystykami środowiska. Wysoce prawdopodobne są lokalne miejsca występowania bardzo niskich wartości pH, w tym także wartości znacznie poniżej $\text{pH}=4$, stanowiącej kres odporności chemicznej nawet najlepszego betonu cementowego. Dodatkowym czynnikiem niekorzystnym jest fakt, że kwas siarkowy powoduje nie tylko korozję kwasową ale również korozję siarczanową. Oba te rodzaje korozji w przypadku występowania jednoczesnego powodują efekt negatywnej synergii, intensyfikując tempo degradacji. Powłoka epoksydowa powinna wykazywać chemoodporność w środowiskach o obniżo-

nym pH, ale w przypadku zastosowanego materiału jego producent zastrzega pewne ograniczenia co do odporności na wysokie stężenia kwasu siarkowego. Skroplony kwas siarkowy może spływać po powierzchni przegród pionowych (ścian zbiornika), prowadząc do powstawania lokalnych obszarów intensywnej degradacji powłoki a w konsekwencji betonu w postaci pionowych smug odpowiadających drodze spływania agresywnych skroplin. Na stropie tworzą się lokalnie niewielkie ogniska korozji.

9. Koncepcja ogólna naprawy

Przeprowadzona ocena stanu obiektu pozwoliła zidentyfikować zakres i przebieg niezbędnych działań naprawczych (rys. 8) oraz zasady i metody naprawy zgodnie z ideą serii norm PN-EN 1504 [19] (tabela 4).

Początkowym nieodzownym etapem naprawy jest diagnostyka obiektu, która w znacznym stopniu została wykonana w ramach niniejszej ekspertyzy. Ogólne wytyczne realizacji kolejnych etapów naprawy przedstawiono poniżej.

Etap 0 – Diagnostyka – ocena stanu, przyczyny uszkodzeń, koncepcja i zakres naprawy

Ekspertyza techniczna będąca przedmiotem niniejszego opracowania

Etap 1 – Identyfikacja szczegółowego zakresu naprawy

1A - całkowite usunięcie istniejącej powłoki na ścianach, stropach i dnie zbiorników

1B - identyfikacja obszarów głębokiej degradacji (widoczne wykruszenia)

1C - identyfikacja obszarów o wyraźnie zdegradowanej strukturze (brak objawów w postaci wykruszeń, lecz obniżenie liczby odbicia w badaniu sklerometrycznym o więcej niż 15% względem „zdrowego” betonu)

Etap 2 - Przygotowania

2A - usunięcie mechaniczne zdegradowanej warstwy betonu, co najmniej 15 mm w miejscach uwidocznionych aktualnie wykruszeń (obszar jak w pkt. 1B), z marginesem 10 cm (powiększenie powierzchni),

2B - w przypadku ubytków o głębokości większej niż 15 mm należy przegłębić miejsce naprawy do odsłonięcia zbrojenia (obwódowo) i przygotować zbrojenie wg pkt. 2D,

2C - usunięcie mechaniczne zdegradowanej warstwy betonu, co najmniej 10 mm w miejscach wyraźnie zdegradowanego betonu (obszar jak w pkt. 1C),

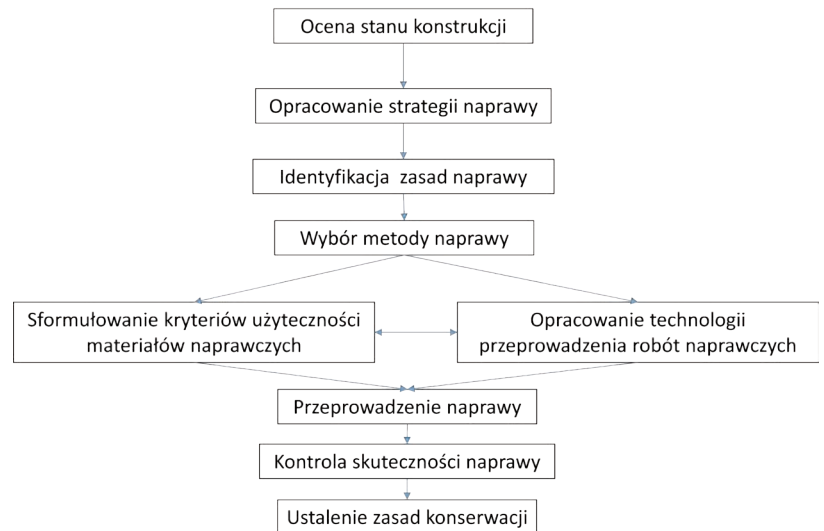
2D - w przypadku odkrycia prętów zbrojeniowych należy je oczyścić obwódowo na długości +15cm od granic odsłonięcia do użytkowania Sa 2,5 (PN-EN ISO 8501-1).

Etap 3 - Naprawa

3A - w miejscach gdzie usunięto mechanicznie zdegradowany beton sprawdzić jakość podłoża metodą sklerometryczną lub metodą pull-off,

3B - naprawę należy wykonać z użyciem zapraw klasy R3 lub R4 wg PN-EN 1504-3 pod nadzorem technologa z ramienia producenta materiałów,

3C - należy kontrolować i dokumentować terminy wykonywania wszystkich etapów prac oraz warunki (w okresie ± 24 h oraz bezpośrednio w trakcie robót: temperatura powietrza i podłoża, wilgotność podłoża i powietrza),



Rys. 8. Metodyka działań naprawczych [na podstawie 2 i 36]

Fig. 8. Methodology of repair actions [based on 2 and 36]

Tabela 4. Cele i metody naprawy według systematyki zawartej w normach serii PN-EN 1504 [19]
Table 4. Objectives and methods of tank repair according to the systematics contained in the series of PN-EN 1504 standards [19]

Cel naprawy	Zasada	Metoda
	wg norm PN-EN 1504	
Utrzymanie stanu pasywnego zbrojenia	7	7.2 Wymiana skażonego betonu
Odbudowa elementu betonowego	3	3.1 Ręczne nakładanie zaprawy naprawczej
Ochrona przed wnikaniem	1	1.6 zastosowanie powłok cienkowarstwowych
Odporność chemiczna	6	6.1 zastosowanie powłok ochronnych
Odporność fizyczna	5	5.1 zastosowanie powłok ochronnych

3D - wykonać reprofiliację ubytków stosując materiały naprawcze stosownie do głębokości ubytków oraz zgodnie z KT producenta (uwzględniając np. wymagany stopień szorstkości podłoża, gruntowanie, czasy technologiczne itd.),

3E - wykonać właściwie dobraną zamykającą warstwę chemo-odporną zgodnie z KT producenta (uwzględniając np. wymagany stopień szorstkości podłoża, gruntowanie, czasy technologiczne itd.),

3F - naprawę należy wykonywać przestrzegając zasad BHP, szczególnie uwzględniając charakter prac wykonywanych w zbiornikach,

Etap 4 - Odbiór

4A - przeprowadzić badania odbiorowe przyczepności powłoki do podłoża betonowego i jej wykonania (grubość i jakość warstwy),
4B - zaleca się prowadzenie niezależnego nadzoru inwestorskiego w trakcie prowadzenia robót naprawczych.

Szczegółowy projekt technologiczny będzie zależny od wyboru rozwiązania materiałowego systemu naprawczego odpowiadającego koncepcji sformułowanej w punktach 3D i 3E. Systemy naprawcze odpowiednio do zastosowania w omawianym przypadku mogą przykładowo składać się z:

- zabezpieczenia antykorozyjnego odsłoniętych w trakcie naprawy prętów zbrojenia powłoką mineralną,
- warstwy reprofiliacyjnej epoksydowo-cementowej dobranej do głębokości reprofiliacji,
- warstwy gruntującej w postaci niskolepkiej żywicy głęboko penetrującej, odpowiedniej na matowo wilgotne podłożo,
- powłoki ochronnej polimocznikowej grubości ok. 1 mm, mostkującej rysy.



Rys. 9. Stan techniczny ścian zbiorników przed naprawą oraz po jej wykonaniu
Fig. 9. Technical condition of tank walls before and after the repair

b)

- warstwy szpachlowej i zabezpieczającej zbrojenie w postaci zaprawy cementowo-polimerowej, o grubości 1-2 mm,
- warstwy naprawczej polimerowo-cementowej o grubości wynikającej z głębokości ubytków,
- warstwy cementowo-epoksydowej wyrównawczo-ochronnej,
- warstwy gruntującej w postaci niskolepkiej żywicy głęboko penetrującej, odpowiedniej na matowo wilgotne podłoże,
- powłoki ochronnej epoksydowej wysokoodpornej chemicznie, o niskiej zawartości rozpuszczalników, mostkującej rysy, o grubości ok 1,5 mm,

c)

- zaprawy reprofilacyjnej polimerowo-cementowej zawierającej inhibitor korozji zbrojenia,
- wyrównawczej warstwy szpachlówki polimerowo-cementowej,
- powłoki epoksydowo-bitumicznej nakładanej wielowarstwowo, o łącznej grubości ok. 1 mm.

Dobór właściwego produktu do ochrony powierzchniowej betonu w przedstawionym przypadku nie jest zadaniem prostym. W PN-EN 1504 [19] podano zbiór charakterystyk dla powłok (tabl.5 w PN-EN 1504-2), z których producent powłoki wybiera odpowiednie pozycje zależnie od deklarowanego przeznaczenia powłoki.

Tak więc DWU dla każdego wyrobu może zawierać inny zestaw deklarowanych właściwości. Tym samym istnieje wiele produktów powłokowych dla których nie są deklarowane cechy odporności chemicznej (p. 11 i 12 w tabl. 5 PN-EN 1504-2). Kwestie chemoodporności produktów producent odnosi zazwyczaj bądź to do procedur z PN-EN 1504-2 bądź też do własnych firmowych klasyfikacji. Przykładowo wybierając z oferty rynkowej produktów epoksydowych możemy wyróżnić następujące przypadki:

- materiał posiadający deklarowaną odporność na kwas siarkowy w razie obciążenia przypadkowego; brak w DWU deklaracji wartości odporności chemicznej;
- materiał posiadający deklarowaną odporność na kwas siarkowy w razie obciążenia przypadkowego; w DWU podano jednakże wartości odporności chemicznej (<50%);
- materiał posiadający deklarowaną bezwarunkową odporność na kwas siarkowy (stężenie do 5% oraz do 25%); w DWU podano wartości odporności chemicznej (<50%);

W analizowanym przypadku w oczyszczalni ścieków pierwotnie dokonano wyboru powłoki, dla której odporność chemiczna nie była deklarowana wg PN-EN 1504-2 [19], a odporność chemiczna na kwas siarkowy określona była jako warunkowa.

Projekt naprawy według przedstawionej koncepcji sporządzono wg wariantu a) i przeprowadzono ją z wykorzystaniem powłoki ochronnej polimocznikowej grubości ok. 1 mm, mostkującej rysy, dla której producent deklaruje bezwarunkową odporność na kwas siarkowy w stężeniu do 25%. Porównanie stanu technicznego ścian zbiorników przed naprawą oraz po jej wykonaniu przedstawiono na rysunku 9.

10. Podsumowanie

Przeprowadzone testy diagnostyczne oraz analiza dostępnej dokumentacji wskazały, że w przypadku analizowanych zbiorników nie popełniono oczywistych błędów związanych z technologią betonu i konstrukcją obiektu. Skład i składniki betonu były zgodne z warunkami narażenia przyjętymi w projekcie, a jakość betonu w konstrukcji wskazała na utrzymanie reżimu technologicznego. Przyjęto także odpowiednie grubości otuliny zbrojenia ścian zbiorników. Jednak te zabezpieczenia materiałowe i konstrukcyjne okazały się niewystarczające wobec wadliwości powłoki epoksydowej, o czym świadczy bardzo szybki postęp niszczenia betonu na powierzchniach najbardziej narażonych na czynniki agresywne.

Na wadliwość powłoki w analizowanym przypadku złożyły się niewłaściwy jej dobór z uwagi na stopień agresywności środowiska a także – decydujące o szybkości pojawienia się skutków korozyjnych – błędy wykonawcze, które doprowadziły do uzyskania porowatej, a zatem przepuszczalnej, struktury powłoki. Szczegółowe ustalenie rodzaju błędu wykonawczego (np. niewłaściwy sposób mieszania komponentów powłoki) nie jest możliwe post factum.

Ważne jest nie tylko wysokie stężenie niektórych agresywnych chemicznie mediów (amoniak i dwutlenek węgla w ściekach, siarkowodór w oparach powyżej poziomu ścieków), ale także ich synergistyczny wpływ na beton. Ponadto zjawisko destrukcji betonu jest intensyfikowane przez naprzemienne cykle nawilżania i wysychania betonu, a także jego zamrażanie i rozmrażanie. Stwierdzony mechanizm korozji potwierdza, że nawet najlepszy jakościowo beton może nie stanowić dostatecznie skutecznego zapewnienia trwałości w takim przypadku. W tak złożonych i agresywnych warunkach ekspozycji jakie panują w oczyszczalni, szczególnie ważne jest przestrzeganie najwyższych standardów zarówno w zakresie ochrony materiałowej i strukturalnej, jak i ochrony powierzchniowej betonu.

W projektowaniu materiałowym zbiorników oczyszczalni ścieków zapewnienie trwałości betonu wymaga podejścia systemowego – wieloetapowego, uwzględniającego zarówno zasady ochrony kon-

strukcyjnej, materiałowo-strukturalnej, jak i powierzchniowej. Dobra praktyka inżynierska wskazuje, że wszystkie te aspekty powinny być rozważone w każdym konkretnym przypadku. W szczególności należy brać pod uwagę zasadę podwójnego zabezpieczenia, z której wynika, że zastosowanie nawet najlepszej ochrony powierzchniowej nie zwalnia z konieczności odpowiedniego doboru składników i jakości betonu czy też grubości otuliny zbrojenia. Należy także wziąć pod uwagę, że nawet bardzo dobry beton może nie wystarczyć do zapewnienia trwałości w ekstremalnych warunkach środowiskowych, co – w przypadku oczyszczalni ścieków – niejako wymusza stosowanie powłok do ochrony powierzchniowej ścian zbiorników.

Wszystkie przedstawione okoliczności powodują, że żelbetonowe zbiorniki oczyszczalni ścieków są obiektami trudnymi od strony projektu materiałowego i dość często ulegają korozji w stosunkowo krótkim okresie eksploatacji, z uwagi na rozmaite błędy projektowania i wykonawstwa a ich naprawa jest procesem trudnym technicznie i kosztownym oraz wymagającym uzyskania dużej wiedzy o mechanizmie korozyjnym występującym w środowisku eksploatacji obiektu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Czarnecki L. 1993. "Korozja w budownictwie; korozja betonu - ochrona - naprawa". *Ochrona przed Korozją* 35 (4) : 77-79.
- [2] Czarnecki L. Woyciechowski P. 2013. "Prediction of the reinforced concrete structure durability under the risk of carbonation and chloride aggression". *Bulletin Of The Polish Academy Of Sciences: Technical Sciences* 61 (1). DOI: 10.2478/bpasts-2013-0016
- [3] Wells T., Melchers, R. E. 2015. "Modelling concrete deterioration in sewers using theory and field observations". *Cement and Concrete Research* 77 : 82-96.
- [4] Czarnecki L., Emmons P. 2002. *Naprawa i ochrona konstrukcji żelbetonowych*. Polski Cement, Kraków.
- [5] Kienow K. K., Kienow K. E. 1991. „Corrosion below: sewer structures”. *Civil Engineering* 61 (9) : 57.
- [6] F. R. Spellman. 2013. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*. CRC Press Taylor&Francis Group.
- [7] Z. Płaskowski, M. Roman. 1975. *Konstrukcje budowlane w oczyszczalniach ścieków*. Arkady, Warszawa.
- [8] Karl Imhoff, Klaus R. Imhoff. 1982. *Kanalizacja miast i oczyszczalnie ścieków*. Arkady, Warszawa.
- [9] Z. Dybaczewski i in. 2012. *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*. PZITS Warszawa.
- [10] PN-EN 206 Beton. Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [11] PN-B-06265 Krajowe uzupełnienia PN-EN 206.
- [12] PN-B-01800:1980 Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie – Konstrukcje betonowe i żelbetonowe – Klasyfikacja i określenie środowisk.
- [13] M. von Sperling. 2007. *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*. IWA Publishing, London-New York.
- [14] Wu, M., Wang, T., Wu, K., & Kan, L. 2020. "Microbiologically induced corrosion of concrete in sewer structures: A review of the mechanisms and phenomena". *Construction and Building Materials* 239 :117813.
- [15] Wu, L., Hu, C., & Liu, W. V. 2018. "The sustainability of concrete in sewer tunnel — A narrative review of acid corrosion in the city of Edmonton, Canada". *Sustainability* 10 (2) : 517.
- [16] E. Stanaszek-Tomal, M. Fiertak. 2015. "Biological and chemical corrosion of cement materials modified with polymer". *Bulletin Of The Polish Academy Of Sciences: Technical Sciences* 63 (3). DOI: 10.1515/bpasts-2015-0069
- [17] P.P. Woyciechowski, P. Łukowski, E.D. Szmigiera, G. Adamczewski, K. Chilton, S. Spodzieja. 2021. "Concrete corrosion in a wastewater treatment plant – A comprehensive case study". *Construction and Building Materials* 303 : 1–15. <http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124388>
- [18] Eurokod 2 PN-EN-1992-1-2. Projektowanie konstrukcji z betonu.
- [19] PN-EN-1504 Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych.
- [20] PN-B-03264:2002 Konstrukcje betonowe, żelbetonowe i sprężone -- Obliczenia statyczne i projektowanie.
- [21] PN-EN ISO 10523:2012 Jakość wody -- Oznaczanie pH.
- [22] PN-EN-27888:1999 Jakość wody -- Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej.
- [23] PN-C-04547-01:1974 Woda i ścieki -- Badania zawartości dwutlenku węgla -- Oznaczanie wolnego dwutlenku węgla w wodzie.
- [24] PN-C-04547-03:1974 Woda i ścieki -- Badania zawartości dwutlenku węgla -- Oznaczanie agresywnego dwutlenku węgla w wodzie.
- [25] PN-EN ISO 9963-1:2001+Ap1:2004 Jakość wody -- Oznaczanie zasadowości -- Część 1: Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny.
- [26] PN-ISO 9297:1994 Jakość wody -- Oznaczanie chlorków -- Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra).
- [27] PN-ISO 6059:1999 Jakość wody -- Oznaczanie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu -- Metoda miareczkowa z EDTA.
- [28] PN-ISO 7150:2002 Jakość wody -- Oznaczanie azotu amonowego -- Część 1: Manualna metoda spektrometryczna.
- [29] PN-82/C-04576.08 Woda i ścieki -- Badania zawartości związków azotu -- Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym.
- [30] PN-EN ISO 6878:2006+Ap1:2012+Ap2:2012 Jakość wody Oznaczanie fosforu Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu.
- [31] PN-EN ISO 15681-1:2006 Ap1:2012+Ap2:2012 Jakość wody -- Oznaczanie ortofosforanów i fosforu ogólnego metodą analizy przepływowej (FIA i CFA) -- Część 1: Metoda przepływowej analizy wstrzykowej (CFA).
- [32] PN-EN 872:2005+Ap1:2007 Jakość wody -- Oznaczanie zawiesin -- Metoda z zastosowaniem filtracji przez sączki z włókna szklanego.
- [33] PN-EN 1899-1:1999 Jakość wody -- Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dniach (BZTn) -- Część 1: Metoda rozcieńczenia i szczyplenia z dodatkiem allilotiomocznika.
- [34] PN-EN 1899-2:1999 Jakość wody -- Oznaczanie biochemicznego zapotrzebowania tlenu po n dniach (BZTn) -- Część 2: Metoda do próbek nierozcieńczonych.
- [35] PN-ISO 15705:2005 Jakość wody -- Oznaczanie indeksu chemicznego zapotrzebowania tlenu (SP-ChZT) -- Metoda zminiaturyzowana z zastosowaniem szczelnych probówek.
- [36] M. Alexander, A. Bentur, S. Mindess. 2017. *Durability of concrete. Design and construction*. CRC Press Taylor & Francis Group.

Artykuł na podstawie referatu wygłoszonego na XIV Konferencji PSK PRAKTIKOR STAL-BETON'2021.

40 pkt. MEiN dla „Ochrony przed Korozją”

Autor za publikację artykułu w czasopiśmie naukowym „Ochrona przed Korozją” otrzymuje 40 punktów zgodnie z komunikatem Ministra Edukacji i Nauki z dnia 1 grudnia 2021 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych.



We protect and
beautify the world™

Ekonomiczne

ul. Łużycka 8A
81-537 Gdynia
tel. 58 774 99 00
fax 58 774 99 01
customers@ppg.com

ALICJA DUDA

ORCID: 0000-0003-4873-9122

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, Centrum Materiałów Proszkowych i Kompozytowych, Gliwice

BARTOSZ KOPYCIŃSKI

ORCID: 0000-0002-8317-0552

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Centrum Farb i Tworzyw, Gliwice

DOI: 10.15199/40.2022.1.2

Światłoczułe barwniki organiczne o właściwościach luminescencyjnych – teoria i zastosowanie

Photosensitive organic dyes with luminescent properties – theory and application

Zjawisko fotoluminescencji obejmuje fluorescencję i fosforescencję, które od blisko 180 lat stanowią przedmiot licznych badań i obserwacji naukowych. Jedną z grup związków chemicznych wykazujących zdolność do emisji kwantów światła na drodze wzbudzenia promieniowaniem elektromagnetycznym są barwniki organiczne. Posiadające unikalne właściwości fizykochemiczne, znajdują one zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i przemysłu, takich jak elektronika, włókiennictwo czy branża medyczna. Niniejszy przegląd obejmuje opis fizycznych podstaw zjawisk fotoluminescencji wraz z omówieniem budowy i zastosowania wybranych grup organicznych substancji barwiących zaliczanych do fotoluminoforów.

Słowa kluczowe: barwniki organiczne, fotoluminescencja, fotoluminofofor

Photoluminescence phenomenon can be divided into fluorescence and phosphorescence which are a subject of research for almost 180 years now. Organic dyes are one of the groups of chemicals which can show the ability to emission of a light quanta as a result of excitation with electromagnetic radiation. Having unique physicochemical properties they can be applied in many industry branches such as electronics, textiles or medicinal technologies. This review focuses on a description of the physical foundations of the photoluminescence phenomenon as well as the structure and applications of selected organic compounds classified as photoluminophores.

Keywords: organic dyes, photoluminescence, photoluminophores

1. Wstęp

Fotochemia jest dyscypliną nauki skupioną wokół reakcji, które zachodzą w wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego na różnego rodzaju substancje chemiczne. Szeroko opisywanym w fotochemii zjawiskiem jest fluorescencja, która zalicza się do efektów fotoluminescencyjnych. Pierwsze obserwacje luminescencji miały miejsce w 1565 r. kiedy to Nicholas Mondares zarejestrował emisję światła niebieskiego przez *Lignum nephriticum*, jeden z leków stosowanych w leczeniu chorób nerek i wątroby. 38 lat później, w 1603 r. boloński szewc Vincenzo Casciarolo zauważył świecenie rozgrzanego siarczanu baru – barytu, który od tamtej pory nazywano *kamieniem bolońskim*. Niemniej, z uwagi na ograniczony stan ówczesnej wiedzy, mechanizmy tych obserwacji nie zostały w pełni zrozumiane [1]. Krokiem milowym dla znajomości fizycznych pod-

staw fluorescencji stały się publikacje Johna Fredericka Herschela. W latach 40. XIX wieku, poddając roztwór chininy ekspozycji na działanie lampy UV, potwierdził on jej zdolność do wtórnej emisji światła. Bazując na doświadczeniach Herschela, w roku 1852 George Stokes rozbudował ten sam eksperyment kierując wiązkę światła słonecznego na filtry fluorytowe i uranowe. Wykazał, że fotoluminescencja warunkowana jest przesunięciem widma emisji w stronę dłuższych fal względem widma absorpcji [2]. 25 lat później, w roku 1877 grupa niemieckich i niderlandzkich naukowców przeprowadziła eksperyment mający dowieść połączenia Dunaju z podziemnymi szczelinami Renu. W tym celu, do koryta rzeki wiano roztwór fluoresceiny. Po upływie kilkudziesięciu godzin, tafla Renu przybrała intensywną; żółto-zieloną barwę tożsamą dla użytej cieczy [3]. Precyzyjną interpretację procesów fotochemicznych, którym podlegają luminofofor, czyli wszystkie substancje wykazujące zdolność do jednoczesnej ab-

mgr inż. Alicja Duda – absolwentka technologii chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Pracuje w Centrum Materiałów Proszkowych i Kompozytowych Łukasiewicz - IMN. Należy do Grupy Badawczej Mikro i Nano Proszków, gdzie zajmuje się wytwarzaniem i badaniem własności fizykochemicznych kompozytowych materiałów proszkowych.

MScEng Alicja Duda – a graduate of chemical technology at the Faculty of Chemistry of the Silesian University of Technology in Gliwice. Working at the Powder and Composite Materials Center at Łukasiewicz - IMN. Belonging to the Micro and Nano Powders Research Group, where she deals with the manufacturing and testing physicochemical properties of composite powder materials.

mgr inż. Bartosz Kopyciński – absolwent inżynierii materiałowej na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Zatrudniony w Centrum Farb i Tworzyw Łukasiewicz - IMPIB. Członek Grupy Badawczej Farb i Tworzyw. Zajmuje się wytwarzaniem i badaniem wyrobów lakierowych oraz kompozytów polimerowych.

MScEng Bartosz Kopyciński – a graduate of materials engineering at the Faculty of Mechanical Engineering of the Silesian University of Technology in Gliwice. Employed at the Paints and Plastics Center at Łukasiewicz - IMPIB. Member of the Paints and Plastics Research Group. He is involved in the manufacturing and testing of paints, varnishes and polymer composites.

■ Otrzymano / Received: 07.10.2021. Przyjęto / Accepted: 27.11.2021

sorpcji i emisji światła, sformułował w 1933 roku Aleksander Jabłoński. Przedstawił on diagram objaśniający przejścia elektronowe zachodzące w cząsteczkach związków chemicznych podlegających luminescencji [4]. Od tamtej pory na całym świecie podejmowane są liczne próby znalezienia nowych i udoskonalenia istniejących już zastosowań związków luminescencyjnych [5].

2. Podstawowe zagadnienia fotochemii

Fotochemia jako dziedzina nauk chemicznych obejmuje obserwację procesów chemicznych indukowanych działaniem światła. Reakcją fotochemiczną nazwać można każdą przemianę wywołaną oddziaływaniem promieniowania elektromagnetycznego, która powoduje wzbudzenie cząsteczek lub atomów eksponowanej materii. Zgodnie z opisanym przez Grotthusa i Drapera prawem, głoszącym, że każda przemiana fotochemiczna zachodząca w danym układzie może być wywołana jedynie przez promieniowanie zaabsorbowane przez ten układ, reakcje fotochemiczne powiązane są ściśle z pochłanianiem promieniowania elektromagnetycznego. Stąd znajomość widma absorpcji badanych substancji oraz ich spektralnego rozkładu promieniowania mają decydujący wpływ na opis i zrozumienie zachodzących zjawisk w analizowanych układach. Cząsteczki ulegające reakcji mogą absorbować promieniowanie w sposób bezpośredni, bądź też w wyniku dostarczenia energii wzbudzenia przez inne substancje tzw. sensybilizatory; uczulacze [6]. Absorpcja prowadząca do wzbudzenia elektronowego mieści się w zakresie widzialnym bądź nadfioletu (140÷800 nm), co wyjaśnić można korzystając z zagadnienia energii einsteina. Reakcje fotochemiczne wywoływane są przez fotony o energii zbliżonej do energii wewnątrzcząsteczkowych wiązań reagujących substancji, których wartość mieści się w zakresie 150÷850 kJ/mol. Aby uprościć możliwość porównania wartości energii, wprowadzono jednostkę określaną mianem *einsteina promieniowania*, której wyznaczenie przebiega zgodnie z poniższym równaniem, gdzie N_0 oznacza liczbę Avogadra, a iloczyn $h\nu$ wyraża energię fotonu [7]:

$$1 \text{ einstein} = N_0 h\nu \quad (1)$$

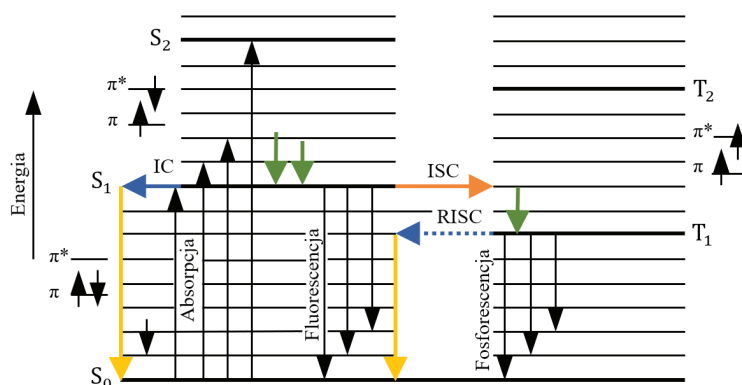
Ponieważ iloczyn $h\nu$ równy jest hc/λ (gdzie $hc = 1,197 \cdot 10^5$), energia einsteina zależna jest od długości fali promieniowania λ , stąd [7]:

$$1 \text{ einstein} = \frac{1,197 \cdot 10^5}{\lambda} \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

Wiadomym jest, że absorpcja promieniowania zawsze stanowi pierwszy etap zjawisk fotochemicznych, w następstwie których zachodzą procesy pierwotne oraz wtórne. Procesy pierwotne dotyczą przemian, gdzie zmianie podlega jedynie stan energetyczny wzbudzonej cząsteczki. Cząsteczka może tracić energię podczas emisji promieniowania, bądź w wyniku przejścia bezpromienistego tj. niewymagającego udziału czynnika wzbudzającego. Następnym procesów pierwotnych mogą być procesy wtórne. Zachodzą one w przypadku tworzenia niestabilnych produktów przejściowych takich jak rodniki lub atomy i towarzyszą im każdorazowo przejścia bezpromieniste [7,8].

Drugim powszechnie znanym prawem wykorzystywanym do opisu zjawisk zachodzących za pośrednictwem promieniowania elektromagnetycznego jest prawo równoważności Einsteina Starka, które tłumaczy pojęcie wydajności kwantowej procesów fotochemicznych. Głosi ono, że jeden zaabsorbowany foton może indukować przebieg procesu pierwotnego tylko w jednej cząsteczce substancji absorbującej. Innymi słowy, na jeden zaabsorbowany foton przypada tylko jedna cząsteczka wzbudzona. Zgodnie ze wspomnianym prawem, wydajność kwantową ϕ dowolnej pierwotnej przemiany przedstawić można następującym równaniem [7]:

$$\phi = \frac{n_c}{n_a} \quad (3)$$



Rys. 1. Diagram Jabłońskiego

Fig. 1. Jablonsky diagram

gdzie: n_c oznacza liczbę cząsteczek A, które uległy przemianie pierwotnej, natomiast n_a liczbę zaabsorbowanych przez cząsteczki A fotonów w odniesieniu do tej samej objętości i czasu. Ważne jest również pojęcie wydajności kwantowej ostatecznego produktu fotoreakcji ϕ_p , która obejmuje nie tylko pojedynczą przemianę zachodzącą w układzie reakcyjnym, ale i całokształt procesów w nim przebiegających. Wydajność ta uzależniona jest od czynników niezwiązanych z absorpcją promieniowania, takich jak: środowisko reakcji, temperatura, stężenie substratów oraz otoczenie reakcyjne [9]. Wartość powyższego parametru wyrażana jest wzorem [7]:

$$\phi_p = \frac{n_p}{n_a} \quad (4)$$

gdzie: n_p oznacza liczbę powstałych cząsteczek produktu końcowego, n_a z kolei liczbę fotonów zaabsorbowanych przez substraty zachodzącej fotoreakcji w tym samym czasie i objętości.

Mechanizm procesów fotochemicznych uzależniony jest od szybkości reakcji dezaktywacji wzbudzonych stanów energetycznych prowadzących do osiągnięcia przez cząsteczkę podstawowego stanu elektronowego lub wzbudzenia o niższej energii [10]. Przebieg przejść energetycznych rozpoczyna się od wzbudzenia elektronowego cząsteczki na skutek absorpcji fotonu z singletowego stanu podstawowego S_0 do jednego z singletowych stanów wzbudzonych S_2 . Następuje wówczas relaksacja wibracyjna do podstawowego stanu wibracyjnego cząsteczki, a zmiana jej energii wydatkowana jest w postaci ciepła uwalnianego do otoczenia. W wyniku konwersji wewnętrznej IC i spadku energii cząsteczki, przechodzi ona z podstawowego stanu wibracyjnego do wzbudzonego wibracyjnie stanu elektronowego S_1 . Bezpośrednie przejście ze stanu S_1 do stanu S_0 - w którym jednocześnie emitowany jest foton - nazywane jest zjawiskiem fluorescencji. Istnieje także prawdopodobieństwo wystąpienia tzw. przejścia międzysystemowego ISC ze wzbudzonego stanu singletowego S_1 do stanu trypletowego T_1 . Następnym tego rodzaju przemiany jest powrót cząsteczki do stanu podstawowego S_0 , który znany jest powszechnie jako zjawisko fosforescencji [7,8]. Procesy te tłumaczy diagram Jabłońskiego (rys. 1) [11].

3. Zjawisko fotoluminescencji

Zdolność związków chemicznych do emisji światła nazywana jest luminescencją. Zgodnie z definicją sformułowaną przez Wawiliowa [12] luminescencja jest *nadwyżką promieniowania ciała nad promieniowaniem temperaturowym tego samego ciała w danej części widmowej i w danej temperaturze, która ponadto charakteryzuje się skończonym czasem świecenia, to znaczy nie zanika natychmiast po przerwaniu wzbudzenia*. Zachodzi ona w wyniku przejścia cząsteczki z wyższego, wzbudzonego stanu elektronowego na niższy

lub podstawowy stan elektronowy. Zjawiska luminescencyjne nie są wzbudzone ciepłnie. Sklasyfikować je można w zależności od źródła wzbudzenia cząsteczki (tabela 1).

Tabela 1. Podział zjawisk luminescencyjnych wg źródła ich wzbudzenia [12]
Table 1. Types of luminescence phenomena according to the source of their excitation [12]

Rodzaj luminescencji	Źródło wzbudzenia
Fotoluminescencja	Promieniowanie optyczne
Radioluminescencja	Promieniowanie jonizujące
Rentgenoluminescencja	Promieniowanie X
Elektroluminescencja	Pole elektryczne
Sonoluminescencja	Promieniowanie ultradźwiękowe
Tryboluminescencja	Czynniki mechaniczne (tarcie, zginanie, ściskanie)
Chemiluminescencja	Procesy chemiczne
Bioluminescencja	Procesy biologiczne
Elektrochemiluminescencja	Procesy chemiczne inicjowane polem elektrycznym

W zależności od natury przejścia elektronowego, wyróżnia się fluorescencję bądź fosforescencję. Fluorescencja ma miejsce gdy elektron w cząsteczce lub atomie zostaje wzbudzony kwantem światła, a podczas powrotu elektronu ze stanu wzbudzonego do podstawowego, obserwowana jest emisja światła. Przez wgląd na przeciwny kierunek spinu elektronów, proces ten jest spinowo dozwolony. Długości fali odpowiadające emisji światła są dłuższe od tych odpowiadających absorpcji. Zależność ta zwana jest przesunięciem Stokesa. Fosforescencja zachodzi w sposób analogiczny, lecz z zachowaniem takiego samego kierunku spinu elektronów (przejście jest spinowo niedozwolone). Taka okoliczność powoduje wydłużenie czasu emisji światła przez cząsteczkę luminoforu [3,7].

Parametrami charakteryzującymi substancje zdolne do fluorescencji są: wydajność kwantowa ϕ_f oraz czas życia fluorescencji τ_0 . W celu wskazania ich wartości w pierwszej kolejności należy rozpatrywać natężenie fluorescencji. W przypadku, kiedy cząsteczki wzbudzone ulegają dezaktywacji jedynie przez emisję fluorescencji, jej natężenie I_0 maleje wykładniczo wraz z upływem czasu zgodnie z równaniem [7]:

$$I_t = I_0 e^{-k_f t} = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (5)$$

gdzie: I_t – natężenie chwilowe fluorescencji, I_0 – natężenie końcowe fluorescencji, k_f – stała szybkości przejścia promienistego, t – czas.

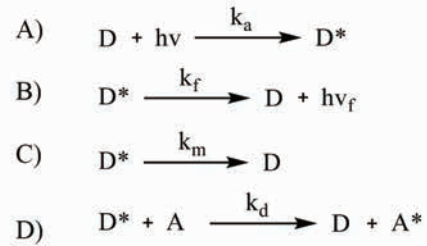
Bazując na związku pomiędzy współczynnikiem Einsteina a widmem absorpcji, określono uproszczony wzór oddający wartość średniego czasu życia cząsteczki w stanie wzbudzonym czyli τ_0 [7]:

$$\tau_0 = \frac{3,44 \cdot 10^8}{\bar{\nu}_m^2 \int_{\bar{\nu}_1}^{\bar{\nu}_2} \epsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}} \quad (6)$$

gdzie: $\bar{\nu}_m$ to liczba falowa, która odpowiada maksimum absorpcji badanego związku. Jeśli przejście ze stanu wzbudzonego do podstawowego jest przejściem dozwolonym, to wartość τ_0 mieści się w zakresie $10^{-9} \div 10^{-8}$ s.

Kluczowym przy obliczaniu wydajności kwantowej fluorescencji jest opis etapów jej wygaszania (rys. 2). Obejmują one: wzbudzenie cząsteczek donora D, jego fluorescencję, dezaktywację oraz bezpromieniste przekazanie energii na inną cząsteczkę [8].

Dalsze procesy wygaszania fluorescencji wyrażane są za pomocą równań kinetycznych, gdzie $[D^*]$ oznacza stężenie cząsteczek donora, natomiast k_a , k_f , k_m , k_d to stałe szybkości wzbudzenia, procesu fluorescencji, dezaktywacji i bezpromienistego przekazania energii odpowiednio [7]:



Rys. 2. Procesy zachodzące podczas wygaszania fluorescencji, A) wzbudzenie, B) fluorescencja, C) dezaktywacja, D) bezpromieniste przekazanie energii

Fig. 2. Processes occurring during quenching of fluorescence, A) excitation, B) fluorescence, C) deactivation, D) non-radiant energy transfer

$$\frac{d[D^*]}{dt} = k_a \quad (7)$$

$$-\frac{d[D^*]}{dt} = k_f [D^*] \quad (8)$$

$$-\frac{d[D^*]}{dt} = k_m [D^*] \quad (9)$$

$$-\frac{d[D^*]}{dt} = k_d [A][D^*] \quad (10)$$

Jeżeli proces prowadzony jest przy stałym naświetlaniu, w układzie reakcyjnym powstaje stan stacjonarny, dla którego szybkość tworzenia cząsteczek wzbudzonych k_a równa jest szybkości ich dezaktywacji k_m wg [7]:

$$k_a = (k_f + k_m + k_d[A])[D^*] \quad (11)$$

Po przekształceniu powyższego równania otrzymujemy [7]:

$$[D^*] = \frac{k_a}{k_f + k_m + k_d[A]} \quad (12)$$

Po odpowiednich przekształceniach matematycznych, zgodnie z definicją wydajności kwantowej fluorescencji ϕ_f otrzymujemy równanie ją opisujące [7]:

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_m + k_d[A]} \quad (13)$$

4. Barwniki fluorescencyjne

Barwniki fluorescencyjne stanowią jedną z grup związków chemicznych zdolnych do emitowania kwantów światła w zakresie widzialnym po wcześniejszym wzbudzeniu promieniowaniem elektromagnetycznym. Poza swoistymi właściwościami dla poszczególnych fotoluminoforów tj. zakresem absorpcji i emisji światła, wydajnością kwantową oraz czasem życia fluorescencji, większość z nich odznacza się dobrą odpornością chemiczną oraz wysoką stabilnością świetlną i cieplną [13]. Choć nie jest to regułą, przeważnie znając widmo absorpcji badanego związku jesteśmy w stanie określić w jakim zakresie będzie on emitował światło. Jest to w bezpośredni sposób powiązane z przesunięciem Stokesa, które w przypadku większości związków fluorescencyjnych wynosi między 50 a 70 nm [14]. Zatem substancja, która pochłania światło przy długości fali 420 nm, będzie je emitowała w zakresie 470÷490 nm, tym samym dając zielone zabarwienie (tabela 2).

Istnieją również zależności między budową cząsteczkową barwników a wydajnością ich fluorescencji. Otrzymywanie związków fluorescencyjnych jest możliwe na drodze modyfikacji strukturalnej wielu związków organicznych. Same fotoluminofory zaś, zbudowane są zwykle z heterocyklicznych układów aromatycznych, które wykazują tzw. sztywność strukturalną. Dla struktur tego rodzaju zminimalizowana jest utrata energii stanu wzbudzonego wy-

Tabela 2. Zakresy absorpcji i emisji fotoluminoforów [14]
Table 2. Ranges of absorption and emission of photoluminophores [14]

Zakres absorpcji [nm]	Kolor substancji	Zakres emisji [nm]	Kolor emitowanego światła
<380	Żółto-zielony	<450	Niebieski
400÷450	Żółty	450÷520	Zielony
480÷530	Czerwony	540÷590	Pomarańczowy, czerwony
570÷650	Niebieski	660÷700	Czerwony

wołana wewnątrzcząsteczkowymi przejściami bezpromienistymi. Na intensywność fluorescencji wpływ może mieć także obecność atomów o wysokiej liczbie atomowej. Zjawisko to nazywane jest *efektem ciężkich atomów* i zwiększa prawdopodobieństwo tłumienia fluorescencji. Intensywność emisji światła oraz pozostałe właściwości związków fluorescencyjnych są silnie zależne nie tylko od ich budowy, ale również środowiska w którym się znajdują. Dużą rolę odgrywają: stężenie barwnika, rodzaj użytego rozpuszczalnika, temperatura oraz wartość pH roztworu. Literatura dostarcza licznych przykładów prac naukowych skupionych wokół różnic i konsekwencji jakie niosą ze sobą zmiany otoczenia chemicznego na własności związków fluorescencyjnych [14,15]. Barwniki fluorescencyjne wg budowy chemicznej sklasyfikować można na: ksanteny, rodaminy, akrydyny, związki chinono-iminowe (w tym azyny, oksazyny oraz tiazyny), kumaryny, naftalimidy, peryleny, arylometany i alkaloidy (rys. 3) [13,14].

4.1. Ksanteny

Barwniki ksantenowe stanowią jedną z najczęściej opisywanych w literaturze grup fotoluminoforów. Powstają one na bazie ksantenu, którego struktura chemiczna oparta jest na heterocyklicznym układzie aromatycznym zawierającym atom tlenu w pozycji C-8 (rys. 4A). Pochodne ksantenu otrzymywane są głównie w reakcjach przyłączania podstawników aminowych do zewnętrznych pierścieni układu, bądź też innych podstawników organicznych do centralnego pierścienia aromatycznego. Ksanteny mają barwę od żółtej po różowo-czerwoną i absorbują promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie 430÷520 nm. Oznaczają się one fluorescencją o dużej wydajności ($\lambda = 500\div 600$ nm) oraz wysokim molowym współczynnikiem ekstynkcji. Bardzo dobrze rozpuszczają się w wodzie. Najlepiej poznanymi przedstawicielami grupy barwników ksantenowych są: fluoresceina (ang. fluorescein), erytrozyna (ang. erythrosine), pyroina (ang. *pyronine*) (rys. 4) oraz rodaminy (opisywane jako odrębna grupa barwników fluorescencyjnych) [13,16,17].

4.2. Rodaminy

Rodaminy, choć przeważnie klasyfikowane jako pochodne związków ksantenowych, stanowią odrębną grupę barwników fluorescencyjnych. Ich budowa również oparta jest na strukturze ksantenu (rys. 4) z tą różnicą, że do zewnętrznych pierścieni przyłączone są grupy aminowe, do centralnego natomiast podstawnik arylowy. Rodaminy mogą przybierać barwy w odcieniach czerwieni. Ich absorpcja mieści się w zakresie 500÷550 nm, fluorescencja zaś 550÷600 nm. Wyróżniają się one bardzo wysoką wydajnością kwantową oraz długim czasem życia fluorescencji. Przykładowe związki z tej grupy barwników to: rodamina 6G oraz rodamina 123 (rys. 5) [13,18,19].

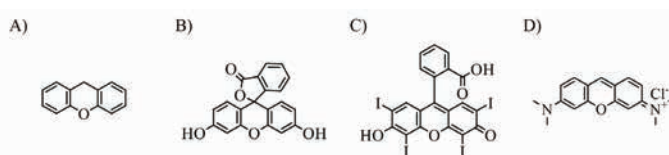
4.3. Akrydyny

Struktura chemiczna barwników akrydynowych opiera się na heterocyklicznym szkielecie zawierającym atom azotu w pierścieniu centralnym (rys. 6A). Charakterystyczną barwą akrydyn są odcie-

Barwniki fluorescencyjne	Akrydyny
	Arylometany
	Alkaloidy
	Ksanteny
	Kumaryny
	Naftalimidy
	Peryleny
	Rodaminy
	Związki chinono-iminowe

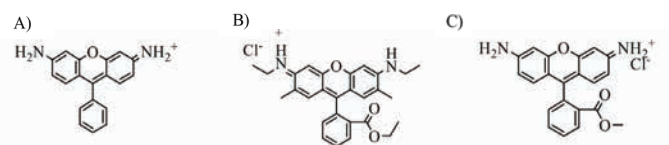
Rys. 3. Podział barwników fluorescencyjnych [13,14]

Fig. 3. Types of fluorescent dyes [13,14]



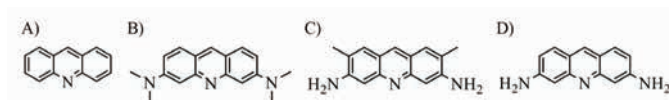
Rys. 4. Struktura chemiczna: A) podstawowego ksantenu, B) fluoresceiny, C) erytrozyny, D) pyroiny

Fig. 4. Chemical structure: A) basic xanthene, B) fluorescein, C) erythrosine, D) pyroins



Rys. 5. Struktura chemiczna: A) podstawowej rodaminy, B) rodaminy 6G, C) rodaminy 123

Fig. 5. Chemical structure of: A) basic rhodamine, B) rhodamine 6G, C) rhodamine 123



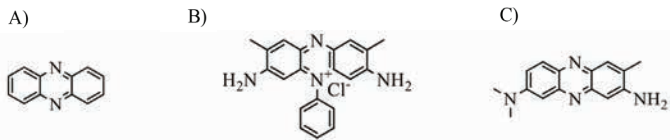
Rys. 6. Struktura chemiczna: A) podstawowej akrydyny, B) oranżu akrydyny, C) żółci akrydyny, D) proflawiny

Fig. 6. Chemical structure of: A) basic acridine, B) acridine orange, C) acridine yellow, D) proflavin

nie żółci i pomarańczy, co wynika z ich absorpcji przy długości fali 400÷500 nm. Akrydyny charakteryzują znaczne przesunięcia Stokesa (sięgające 120 nm) oraz duża różnorodność wydajności kwantowej fluorescencji warunkowana ich strukturą. Przykładem fluorescencyjnych barwników akrydynowych są: oranż akrydyny (ang. *acridine orange*), żółcień akrydyny (ang. *acridine yellow*) oraz proflawina (ang. *proflavin*) (rys. 6) [20,21].

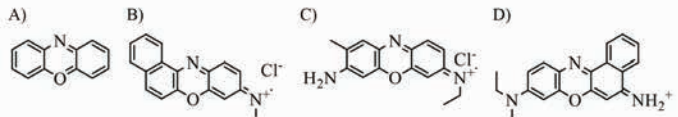
4.4. Związki chinono-iminowe

Wśród związków chinono-iminowych wyróżnia się trzy grupy barwników tj. azyny, oksazyny oraz tiazyny. Ich strukturę tworzy układ trzech pierścieni aromatycznych zawierający atom azotu w pierścieniu centralnym C-1. W pozycji C-8 zaś, umiejscowione są atomy azotu, tlenu oraz siarki dla azyn, oksazyn oraz tiazyn odpowiednio [13,22]. Struktura chemiczna związków azynowych opiera się na heterocyklicznym układzie aromatycznym, który składa się z dwóch pierścieni benzenowych połączonych ato-



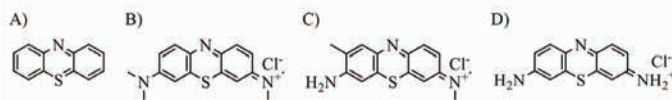
Rys. 7. Struktura chemiczna: A) podstawowej azyny, B) safraniny T, C) czerwieni neutralnej

Fig. 7. Chemical structure of: A) basic azine, B) safranin T, C) neutral red



Rys. 8. Struktura chemiczna: A) podstawowej oksazyny, B) błękitu meldola, C) błękitu krezyłowego, D) błękitu nilu

Fig. 8. Chemical structure of: A) basic oxazine, B) meldola's blue, C) cresyl blue, D) Nile blue



Rys. 9. Struktura chemiczna: A) podstawowej tiazyny, B) błękitu metylenowego, C) błękitu toluidynowego, D) tioniny

Fig. 9. Chemical structure of: A) basic thiazine, B) methylene blue, C) toluidine blue, D) thionine

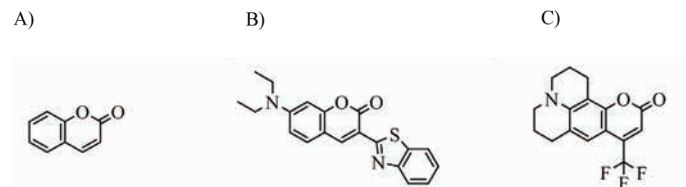
mami azotu (rys. 7A). Azyny często posiadają zdelokalizowany ładunek dodatni umożliwiający przyłączenie podstawników do atomów azotu. Dodatkowo, wiele z podstawników – zarówno organicznych jak i nieorganicznych – może dołączać się do zewnętrznych atomów węgla. Szerokie spektrum absorpcji fotoluminoforów azynowych ($\lambda = 430\div 650$ nm) warunkuje mnogość przyjmowanych przez nie barw (od pomarańczowej aż po niebieską). Barwniki te mogą emitować światło o długości fali 500÷700 nm. Do azynowych fotoluminoforów chinono-iminowych zalicza się m.in.: safraninę T (ang. *safranin T*) oraz czerwień neutralną (ang. *neutral red*) (rys. 7) [23,24].

Oksazyny charakteryzują się heterocykliczną budową układu aromatycznego, w którym atomami łączącymi poszczególne pierścienie są azot i tlen (rys. 8A). W zależności od charakteru otoczenia chemicznego oraz podstawników przyłączonych do zewnętrznych atomów węgla, związki oksazynowe mogą występować jako cząsteczki neutralne lub kationowe, które absorbują i emitują w zakresie 570÷700 nm oraz 620÷730 nm odpowiednio. Wśród oksazynowych fotoluminoforów chinono-iminowych wyróżnia się m.in.: błękit meldola (ang. *meldola's blue*), błękit krezyłowy (ang. *cresyl blue*) oraz błękit nilu (ang. *nile blue*) (rys. 8) [25,26].

Tiazynowy układ heterocykliczny przedstawia się analogicznie do azyn oraz oksazyn. Atomami łączącymi pierścienie benzenowe są azot i siarka, na których obecne są ładunki dodatnie, przez co fotoluminofory tiazynowe klasyfikowane są jako związki kationowe. Większość tiazyn w roztworach przyjmuje barwę od niebieskiej po zieloną. Barwniki te, podobnie jak oksazyny, absorbują światło w zakresie 600÷700 nm a emitują przy długości fali 650÷720 nm. Przesunięcia Stokesa dla tiazyn są wyjątkowo małe i wynoszą zwykle ok. 30 nm. Do najważniejszych przedstawicieli tej grupy fotoluminoforów zaliczane są: błękit metylenowy (ang. *methylene blue*), błękit toluidynowy (ang. *toluidine blue*) oraz tionina (ang. *thionine*) (rys. 9) [27,28].

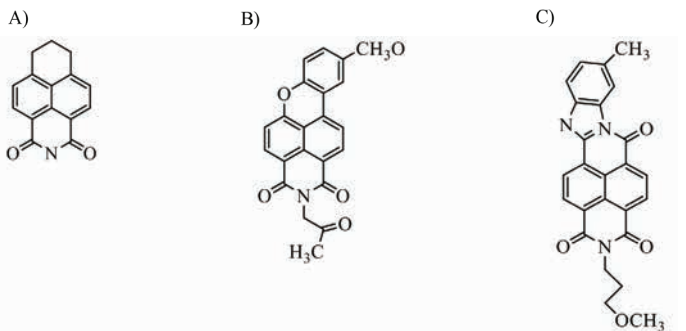
4.5. Kumaryny

Kumaryny wywodzą się z rodziny związków benzopironowych. Ich głównym przedstawicielem jest kumaryna, której struktura opiera



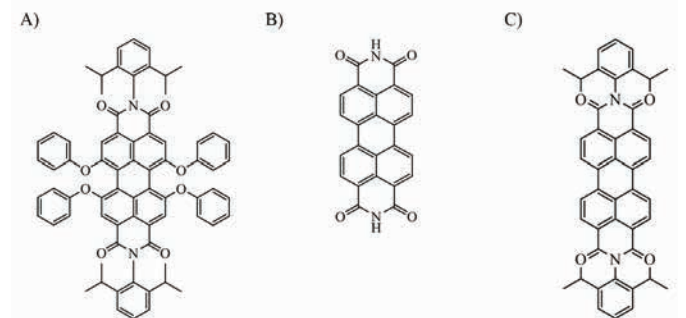
Rys. 10. Struktura chemiczna: A) podstawowej kumaryny, B) kumaryny 6, C) kumaryny 153

Fig. 10. Chemical structure of: A) basic coumarin, B) coumarin 6, C) coumarin 153



Rys. 11. Struktura chemiczna: A) podstawowego naftalimidu, B) żółci krystalicznej, C) oranżu samaron

Fig. 11. Chemical structure of: A) basic naphthalimide, B) brilliant yellow, C) samaron orange



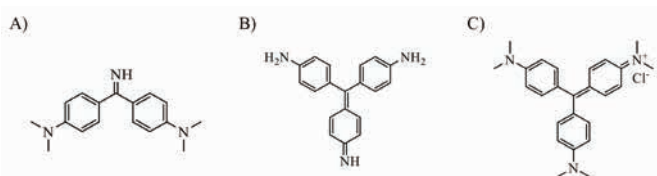
Rys. 12. Struktura chemiczna: A) czerwieni perylenowej, B) fioleto perylenowego, C) lumogenu F 240

Fig. 12. Chemical structure of: A) perylene red, B) perylene violet, C) lumogen F 240

się na dwóch pierścieniach benzenowych z atomem tlenu w pozycji C-6 (rys. 10). Mimo, że pochodne kumaryny występują naturalnie w przyrodzie, bardzo często są syntezowane w sposób sztuczny. Stale rosnące zainteresowanie produkcją kumaryn doprowadziło do uzyskania szeregu produktów o odmiennych podstawieniach, a w konsekwencji przyjęcia jej podziału na: kumaryny proste, furanokumaryny oraz piranokumaryny. Choć kumaryna w czystej postaci nie jest związkiem fluorescencyjnym, podstawienie jej w pozycji C-7 grupą dostarczającą elektrony skutkuje otrzymaniem produktów zdolnych do emisji światła w zakresie od 400 do 550 nm. Spośród licznej rodziny fotoluminoforów kumarynowych (absorpcja $\lambda = 380\div 450$ nm) wyróżnić można m.in.: kumarynę (ang. *coumarin*) 6 i 153 (rys. 10) [14,29,30].

4.5. Naftalimidy

Budowa chemiczna naftalimidów bazuje na pochodnych imidu kwasu naftaleno-1,8 dikarboksylowego o strukturze heterocyklicznej. Dla fotoluminoforów należących do tej grupy, fluorescencję o największym natężeniu obserwuje się po przyłączeniu grupy elektronodonorowej w pozycji C-4 układu aromatycznego. Nafta-



Rys. 13. Struktura chemiczna: A) auraminy O, B) fuksyny, C) fioletu metylowego
Fig. 13. Chemical structure of: A) auramine O, B) fuchsine, C) methyl violet

limidy absorbują światło przy długości fali między 400 a 500 nm, emitują zaś, w zakresie 500÷600 nm. Najczęściej spotykanym podstawnikiem naftalimidów jest przyłączenie grup alkilowych, aryloksowych, alkoksylowych lub aminowych. Fotoluminofory z tej rodziny wykazują bardzo dobrą stabilność świetlną i termiczną. Do barwników fluorescencyjnych z grupy naftalimidów zaliczane są m.in.: żółcień krystaliczna (ang. *brilliant yellow*) i oranż samaron (ang. *samaron orange*, *disperse orange 32*) (rys. 11) [31,32].

4.6. Peryleny

Perylenowe barwniki fluorescencyjne wywodzą się z grupy diimidów kwasu peryleno-3,4,9,10 tetrakarboxylowego podstawionych atomami azotu. Substancje te charakteryzują się silną fluorescencją w intensywnych odcieniach pomarańcza i czerwieni. Peryleny odznaczają się również wysoką stabilnością (świetlną i cieplną) oraz dobrą odpornością chemiczną. Związki perylenowe najczęściej podstawione są grupami aryłowymi lub alkilowymi. Ze względu na trudności związane z ich syntezą, dostępność tych materiałów na rynkach sprzedaży jest ograniczona. W dystrybucji pozostają głównie czerwienie perylenowa (ang. *perylene red*) oraz fiolet perylenowy (ang. *perylene violet*) (rys. 12). Jednym z syntetycznych fotoluminoforów perylenowych jest lumogen F 240 (rys. 12), który absorbuje promieniowanie przy $\lambda = 520$ nm, a emituje przy 540 nm oraz wyróżnia się szczególnie wysoką wydajnością kwantową [33,34,35].

4.7. Arylometany

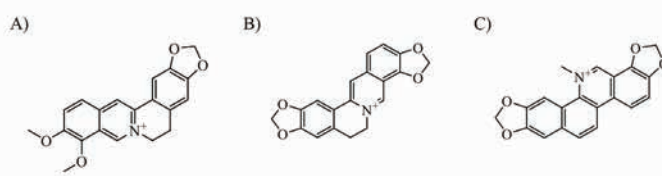
Arylometany zaliczane są do rodziny barwników polimetynowych. Dzielą się one na dwie grupy: diarylometany oraz triarylometany, które posiadają w swojej strukturze odpowiednio dwa i trzy wzajemnie połączone pierścienie aryłowe. Łańcuch polimetynowy arylometanów jest połączony specyficznym podstawnikiem (najczęściej aminowym) z centralnym węglem metynowym i ulokowany pomiędzy pierścieniami. Z uwagi na obecność dodatniego ładunku na przyłączonym do zewnętrznych pierścieni atomie azotu, arylometany klasyfikuje się jako związki kationowe. Przykładowymi związkami fluorescencyjnymi z tej grupy fotoluminoforów są m.in.: auramina O (ang. *auramine O*), fuksyna (ang. *fuchsine*) oraz fiolet metylowy (ang. *methyl violet*) (rys. 13) [36,37].

4.8. Alkaloidy

Alkaloidy stanowią grupę naturalnie występujących w przyrodzie barwników organicznych o budowie heterocyklicznej. Ze względu na ich strukturę chemiczną, dzielą się one na: alkaloidy tropanowe, pirydynowe oraz piperidynowe. Wszystkie te związki wykazują silne właściwości fluorescencyjne w zakresie długości fali między 480 a 550 nm przy absorpcji wynoszącej 420÷500 nm. Fotoluminofory alkaloidowe otrzymywane są na drodze biosyntezy prowadzonej w obecności aminokwasów, będących także głównym substratem tych reakcji. Do rodziny fluorescencyjnych barwników alkaloidowych zaliczane są m.in.: berberyna (ang. *berberine*), koptyzyna (ang. *coptisine*) i sangwinaryna (ang. *sanguinarine*) (rys. 14) [38].

5. Barwniki luminescencyjne w ochronie przed korozją

Fotoluminofory z rodziny barwników organicznych mogą wykazywać zdolność do inhibicji procesów korozyjnych. I tak, zaliczany



Rys. 14. Struktura chemiczna: A) berberyny, B) koptyzyny, C) sangwinaryny
Fig. 14. Chemical structure of: A) berberine, B) coptisine, C) sanguinarine

do grupy fenotiazyn błękit metylenowy, adsorbowany fizycznie na powierzchni stali niskowęglowej zmniejsza prędkość jej utleniania w środowisku kwasu solnego [39]. Podobnie safranina O oraz fluoresceina, badane w środowisku kwasu siarkowego hamują procesy niszczenia korozyjnego stali niskowęglowej [40]. Z kolei w zasadowym roztworze wodorotlenku sodu, rolę inhibitora korozji spełnia brąz Bismarcka [41]. Przy czym dla każdego ze wspomnianych związków, skuteczność inhibicji uzależniona jest od stężenia użytego barwnika i działa tylko w ograniczonym zakresie. Rolę inhibitora korozji może spełniać także występująca naturalnie w *Argemone mexicana* berberyna. Posiadająca w swojej strukturze łańcuch pierścieni aromatycznych, tworzy wiązania między wolnymi elektronami azotu i tlenu a elektronami na powierzchni metalu chroniąc go przed działaniem czynników korozyjnych [42].

Organiczne barwniki fotoluminescencyjne mogą być również stosowane w charakterze wskaźników służących do monitorowania obecności ognisk korozyjnych. Użycie w tym celu fotoluminoforów umożliwi wczesne wykrycie korozji podłoża w jej początkowym stadium, nim ta będzie widoczna okiem nieuzbrojonym. Znane są dwa podejścia. Pierwsze z nich zakłada naniesienie na powierzchnię badanego metalu cienkiej warstwy barwnika, a następnie, po naświetleniu lampą UV, odszukanie obszarów niewykazujących fluorescencji, będących miejscami występowania ognisk korozyjnych. Mechanizm ten skorelowany jest ze zmianami pH i gromadzeniem chlorków we wspomnianych obszarach [43]. Drugie podejście wykorzystuje powstające między barwnikiem a produktami korozji podłoża kompleksy fluorescencyjne [44] bądź też hydrolizę i protonowanie barwnika do jego fluorescencyjnej formy [45]. W oparciu o te właściwości, opracowano systemy powłokowe na bazie żywicy epoksydowej modyfikowanej pochodną rodamiiny. Zaproponowano prostą, nieniszczącą metodę pozwalającą na detekcję korozji podpowłokowej, w której obserwowane w świetle UV pomarańczowe plamy fluorescencyjne stanowią miejsca ognisk korozyjnych.

6. Zastosowanie barwników fluorescencyjnych

Rozważania prowadzone nad zjawiskiem fluorescencji znajdują odbicie w licznych pracach naukowych poświęconych tej tematyce. Mnogość możliwych do otrzymania luminoforów przekłada się na szerokie spektrum ich aplikacji. Wielu przykładów zastosowania fotoluminoforów dostarcza przemysł elektrotechniczny i elektroniczny. Coraz częściej w zastępstwie konwencjonalnych ogniw krzemowych wykorzystywane są ich odpowiedniki powstałe na bazie światłoczułych barwników organicznych. K. Seo i.in. w jednej ze swoich prac opisują syntezę kumaryn modyfikowanych elektronodonorowymi grupami jako materiałów przeznaczonych do produkcji ogniw fotowoltaicznych [46]. W roku 2018 natomiast, zespół kierowany przez R. Braveentha zsyntezował wysoce wydajną i stabilną cieplnie tryfenyloaminową pochodną akrydyny dedykowaną diodom luminescencyjnym [47]. Związki o podobnym znaczeniu otrzymał E. Kozma, syntezując diimidowe pochodne perylenu zdolne do emisji światła czerwonego [48]. Raportowane są także doniesienia o wykorzystaniu fotoluminoforów w laserach do celów mikroskopowych [19], spektroskopowych [49] oraz jako

elementy sprzętów chirurgicznych [50]. Barwniki takie jak fluoresceina czy eozyna Y funkcjonują jako samodzielne materiały do produkcji laserów barwnikowych [51]. Organiczne fotoluminofoory użyteczne są również w dziedzinach medycyny oraz biotechnologii. Dzięki zdolności do tworzenia reaktywnych form tlenu ROS (ang. reactive oxygen species), duża grupa materiałów fluorescencyjnych stosowana jest w leczeniu z wykorzystaniem terapii fotodynamicznej PDT (z ang. photodynamic therapy). W 2016 roku C. Fabiano de Feritas i.in. otrzymali w tym celu micelle polimerowe w których immobilizowano erytrozynę i eozynę Y. Powstały układ odznaczał się doskonałą wydajnością procesu fotogeneracji tlenu singletowego, niską toksycznością i dobrą odpornością chemiczną [52]. Z uwagi na korzystne właściwości przeciwdrobnoustrojowe, do produkcji materiałów bakterio- i grzybobójczych wykorzystywane są m.in. związki z grupy tiazyn: błękit metylenowy i toluidynowy [53,54]. W użyciu pozostają także różnego rodzaju chemo- i biosensory fluorescencyjne, tj. sondy, sensory pH oraz barwniki biologiczne [55,56]. I tak, jako materiały do produkcji sond molekularnych zastosowanie znajdują rodaminy [57,58], a w charakterze sensorów pH wykorzystywane są wodorozpuszczalne pochodne perylenów, których znikoma cytotoxyczność umożliwia prowadzenie testów in vitro [59]. Jako wskaźnik komórek nowotworowych zaś, stosowany jest oranż akrydyny [60]. Początkowo aplikacje fotoluminoforów w przemyśle tekstylnym ograniczały się jedynie do barwienia jedwabiu [61]. Aktualnie, barwniki fluorescencyjne obecne są przy produkcji odzieży sportowej i roboczej. Materiały powstałe z ich użyciem mają bowiem jaskrawe; rzucające się w oczy barwy [62]. Do przemysłowych barwników tekstylnych zaliczane są głównie: azyny, kumaryny oraz ksanteny, które wykorzystywane są do barwienia włókien syntetycznych (poliester, poliamid, poliakrylonitryl) [63,64,65,66].

7. Perspektywy

Światłoczułe barwniki organiczne towarzyszą ludzkości od dziesiątek lat. Z uwagi na wyjątkowe właściwości fizykochemiczne, z powodzeniem wykorzystywane są one w wielu dyscyplinach naukowo-przemysłowych, przyczyniając się do rozwoju technologii opartych na procesach luminescencji. Stale rosnące zapotrzebowanie na luminofoory barwnikowe z jednej strony prowadzi do doskonalenia i optymalizacji metod ich otrzymywania, z drugiej zaś, wiąże się z emisją odpadów toksycznych dla ludzi i środowiska [67]. Wielkość światowej produkcji barwników – w tym fotoluminoforów organicznych – wynosi obecnie około 800 tys. ton rocznie. Szacuje się, że na przestrzeni najbliższych 7 lat, wzrost produkcji i kosztów na rynku barwników sięgnie 5% [68]. Problemy związane z utylizacją barwników oraz substratów używanych do ich syntez są przyczyną poważnego zanieczyszczenia wód. Ponieważ konwencjonalne metody oczyszczania ścieków często nie są wystarczająco skuteczne, obecnie poszukuje się alternatywnych rozwiązań w tym zakresie [69]. Wdrażane są metody usuwania substancji barwiących ze ścieków wykorzystujące m.in.: degradację mikrobiologiczną [70], nanometryczne i porowate materiały węglowe [71,72] oraz membrany kompozytowe [73]. Testowane są również rozwiązania nakierowane na odzyskiwanie surowców z produktów odpadowych, które wyekstrahowane, mogą zyskać drugie życie [74]. Pomimo znacznych ograniczeń wynikających ze sposobów otrzymywania i możliwości zagospodarowania odpadów poprodukcyjnych, luminescencyjne barwniki organiczne dalej pełnią rolę materiałów o dużej użyteczności i wysokim potencjale aplikacyjnym.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Ulises Acuña, F. Amat-Guerri. 2007. "Early history of solution fluorescence: the lignum nephriticum of Nicolás Monardes". *Springer Series on Fluorescence* 4: 3–20.

- [2] Bernard Valeur, N. Berberan-Santos. 2011. "A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory". *Journal of Chemical Education* 88: 731–738.
- [3] Joseph R. Lakowicz. 2006. "Principles of fluorescence spectroscopy". *Boston: Springer US*.
- [4] Aleksander Jabłoński. 1933. "Efficiency of anti-stokes fluorescence in dyes". *Nature* 131: 839–840.
- [5] Bernard Valeur. 2001. "Molecular fluorescence: principles and applications". *Wiley-VCH Verlag GmbH*.
- [6] Stefan Paszyc. 1992. „Podstawy fotochemii”. *Wydawnictwo Naukowe PWN*.
- [7] Krzysztof Pigoń, Z. Ruziewicz. 2018. „Chemia fizyczna”. *Wydawnictwo Naukowe PWN*.
- [8] John A. Barltrop, J. D. Coyle. 1987. „Fotochemia: podstawy”. *Wydawnictwo Naukowe PWN*.
- [9] Paul Suppan. 1997. „Chemia i światło”. *Wydawnictwo Naukowe PWN*.
- [10] Peter Atkins, J. de Paula. 2016. „Chemia fizyczna”. *Wydawnictwo Naukowe PWN*.
- [11] Peter So, C. Dong. 2001. "Fluorescence spectrophotometry". *Encyclopedia of Life Sciences*.
- [12] Alfons Kawski. 1992. „Fotoluminescencja roztworów”. *Wydawnictwo Naukowe PWN*.
- [13] Roy N. Dsouza, U. Pischel, W. M. Nau. 2011. "Fluorescent dyes and their supramolecular host/guest complexes with macrocycles in aqueous solution". *Chemical Reviews* 111: 7941–7980.
- [14] Robert M. Christie. 2011. "Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes". *Woodhead Publishing*.
- [15] Douglas Magde, G. E. Rojas, P. G. Seybold. 1999. "Solvent dependence of the fluorescence lifetimes of xanthene dyes". *Photochemistry and Photobiology* 70: 737–744.
- [16] Douglas C. Neckers, O. M. Valdes-Aguilera. 1993. "Photochemistry of the xanthene dyes". *John Wiley & Sons*.
- [17] Youjun Yang, J. O. Escobedo, A. Wong, C. M. Schowalter, M. C. Touchy, L. Jiao, W. E. Crowe, F. R. Fronczek, R. M. Strongin. 2005. "A convenient preparation of xanthene dyes". *Journal of Organic Chemistry* 70: 6907–6912.
- [18] Jutta Arden, G. Deltau, V. Huth, U. Kringel, D. Peros, K. H. Drexhage. 1991. "Fluorescence and lasing properties of rhodamine dyes". *Journal of Luminescence* 48: 352–358.
- [19] Kirill Kolmakov, V. N. Belov, J. Bierwagen, C. Ringemann, V. Müller, C. Eggeling, S. W. Hell. 2010. "Red-emitting rhodamine dyes for fluorescence microscopy and nanoscopy". *Chemistry - A European Journal* 16: 158–166.
- [20] Ravi Mosurkal, L. Hoke, S. A. Fossey, L. A. Samuelson, J. Kumar, D. Waller, R. A. Gaudiana. 2006. "Synthesis and modeling of acridine dyes as potential photosensitizers for dye-sensitized photovoltaic applications". *Journal of Macromolecular Science* 43: 1907–1922.
- [21] Vijay K. Sharma, P. D. Sahare, R. C. Rastogi, S. K. Ghoshal, D. Mohan. 2003. "Excited state characteristics of acridine dyes: acriflavine and acridine orange". *Spectrochimica Acta* 59: 1799–1804.
- [22] Jonathan L. Vennerstrom, M. T. Makler, C. K. Angerhofer, J. A. Williams. 1995. "Antimalarial dyes revisited: xanthenes, azines, oxazines and thiazines". *Antimicrobial Agents And Chemotherapy* 39: 2671–2677.
- [23] Sneha Kagitikar, D. Sunil. 2019. "Aggregation-induced emission of azines: an up-to-date review". *Journal of Molecular Liquids* 292.
- [24] Arkady A. Karyakin, E. E. Karyakina, H.-L. Schmidt. 1999. "Electropolymerized azines: A new group of electroactive polymers". *Electroanalysis* 11: 149–155.
- [25] Scott Fleming, A. Mills, T. Tuttle. 2011. "Predicting the UV-vis spectra of oxazine dyes". *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 7: 432–441.
- [26] Steven Pauff, S. C. Miller. 2011. "Synthesis of near-IR fluorescent oxazine dyes with esterase-labile sulfonate esters". *Organic Letters* 13: 6196–6199.
- [27] Ghanadzadeh Gilani, T. Ghorbanpour, M. Salmanpour. 2013. "Additive effect on the dimer formation of thiazine dyes". *Journal of Molecular Liquids* 177: 273–282.
- [28] Maria Montes De Oca, J. Vara, L. Milla, V. Rivarola, C. S. Ortiz. 2013. "Physicochemical properties and photodynamic activity of novel derivatives of triarylmethane and thiazine". *Archiv der Pharmazie* 346: 255–265.
- [29] Mohamed Ali Al-Haiza, M. S. Mostafa, M. Y. El-Kady. 2003. "Synthesis and biological evaluation of some new coumarin derivatives". *Molecules* 8: 275–286.
- [30] Zohdy M. Nofal, M. I. El-Zahar, S. S. El-Karim. 2000. "Novel coumarin derivatives with expected biological activity". *Molecules* 5: 99–113.
- [31] Hong-Qiang Dong, T.-B. Wei, X.-Q. Ma, Q.-Y. Yang, Y.-F. Zhang, Y.-J. Sun, B.-B. Shi, H. Yao, Y.-M. Zhang, Q. Lin. 2020. "1,8-Naphthalimide-based fluorescent chemosensors: recent advances and perspectives". *Journal of Materials Chemistry* 8: 13501–13529.

- [32] Dalius Gudeika. 2020. "A review of investigation on 4-substituted 1,8-naphthalimide derivatives". *Synthetic Metals* 262.
- [33] Chen Li, H. Wonneberger. 2012. "Perylene imides for organic photovoltaics: yesterday, today, and tomorrow". *Advanced Materials* 24: 613–636.
- [34] Christopher Kohl, T. Weil, J. Qu. K. Müllen. 2004. "Towards highly fluorescent and water-soluble perylene dyes". *Chemistry - A European Journal* 10: 5297–5310.
- [35] Alessandro Sanguineti, M. Sassi, R. Turrisi, R. Ruffo, G. Vaccaro, F. Meinardia, L. Beverina. 2013. "High Stokes shift perylene dyes for luminescent solar concentrators". *Chemical Communications* 49: 1618–1620.
- [36] Aleksandr Ishchenko. 1991. "Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes". *Russian Chemical Reviews* 60: 865–884.
- [37] Thomas Gessne, U. Mayer. 2000. "Triarylmethane and diarylmethane dyes". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [38] Juraj Bujdák, J. Ratulovská, A. Donauerová, H. Bujdáková. 2016. "Hybrid materials based on luminescent alkaloid berberine and saponite". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 16: 7801–7804.
- [39] Emeka Oguzie. 2005. "Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by methylene blue dye". *Materials Letters* 59: 1076–1079.
- [40] Eno Ebenso, E. Oguzie. 2005. "Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by some organic dyes". *Materials Letters* 59: 2163–2165.
- [41] Emeka Oguzie, B. Okolue, C. Ogukwe, C. Unaegbu. 2006. "Corrosion inhibition and adsorption behaviour of bismark brown dye on aluminium in sodium hydroxide solution". *Materials Letters* 60: 3376–3378.
- [42] Amitha Rani, B. B. Basu. 2012. "Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview". *International Journal of Corrosion* 2012.
- [43] G. Liu, H. G. Wheat. 2009. "Use of a Fluorescent Indicator in Monitoring Underlying Corrosion on Coated Aluminum 2024-T4". *Journal of The Electrochemical Society* 156: 160–166.
- [44] G. S. Dhole, G. Gunasekaran, R. Naik, T. Ghorpade, M. Vinjamur. 2019. "Fluorescence based corrosion detecting epoxy coating". *Progress in Organic Coatings* 138.
- [45] Anita Augustyniak, W. Ming. 2011. "Early detection of aluminum corrosion via "turn-on" fluorescence in smart coatings". *Progress in Organic Coatings* 71: 406–412.
- [46] Kang Deuk Seo, H. M. Song, M. J. Lee, M. Pastore, C. Anselmi, F. De Angelis, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, H. K. Kim. 2011. "Coumarin dyes containing low-band-gap chromophores for dye-sensitized solar cells". *Dyes and Pigments* 90: 304–310.
- [47] Ramanaskanda Braveenth, I.-J. Bae, Y. Wang, S. H. Kim, M. Kim, K. Y. Chai. 2018. "Acridine-triphenylamine based hole-transporting and hole-injecting material for highly efficient phosphorescent-based organic light emitting diodes". *Applied Sciences* 8.
- [48] Erika Kozma, W. Mróz, F. Villaforita-Montealeone, F. Galeotti, A. Andicsová-Eckstein, M. Catellania, C. Botta. 2016. "Perylene diimide derivatives as red and deep red-emitters for fully solution processable OLEDs". *Royal Society of Chemistry Advances* 6: 61175–61179.
- [49] Shuyun Bi, C. Qiao, D. Song, Y. Tian, D. Gao, Y. Sun, H. Zhang. 2006. "Study of interactions of flavonoids with DNA using acridine orange as a fluorescence probe". *Sensors and Actuators* 119: 199–208.
- [50] Shoujun Zhu, R. Tian, A. L. Antaris, X. Chen, H. Dai. 2019. "Near-Infrared-II Molecular Dyes for Cancer Imaging and Surgery". *Advanced Materials* 31: 1–25.
- [51] Swati De, S. Das, A. Girigoswami. 2005. "Environmental effects on the aggregation of some xanthene dyes used in lasers". *Spectrochimica Acta* 61: 1821–1833.
- [52] Camila Fabiano de Freitas, D. S. Pellosi, B. Martins Estevão, I. R. Calori, T. M. Tsubone, M. J. Politi, W. Caetano, N. Hioka. 2016. "Nanostructured Polymeric Micelles Carrying Xanthene Dyes for Photodynamic Evaluation". *Photochemistry and Photobiology* 92: 790–799.
- [53] Lama Misba, S. Zaidi, A. U. Khan. 2018. "Efficacy of photodynamic therapy against *Streptococcus mutans* biofilm: role of singlet oxygen". *Journal of Photochemistry and Photobiology* 183: 16–21.
- [54] Tairine Zara Lopes, F. R. de Moraes, A. C. Tedesco, R. K. Arni, P. Rahal, M. F. Calmon. 2020. "Berberine associated photodynamic therapy promotes autophagy and apoptosis via ROS generation in renal carcinoma cells". *Bio-medicine and Pharmacotherapy* 123.
- [55] Hong Zheng, X.-Q. Zhan, Q.-N. Biana, X.-J. Zhang. 2013. "Advances in modifying fluorescein and rhodamine fluorophores as fluorescent chemosensors". *Chemical Communications* 49: 429–447.
- [56] Sayed Derayea, D. M. Nagy, 2018. "Application of a xanthene dye, eosin y, as spectroscopic probe in chemical and pharmaceutical analysis: a review". *Reviews in Analytical Chemistry* 37: 1–14.
- [57] Kunemadihalhi Mathada Kotraiah Swamy, S. Eom, Y. Liu, G. Kim, D. Lee, J. Yoon, 2019. "Rhodamine derivatives bearing thiourea groups serve as fluorescent probes for selective detection of ATP in mitochondria and lysosomes". *Sensors and Actuators* 281: 350–358.
- [58] Michela Zuffo, X. Xie, A. Granzhan. 2019. "Strength in numbers: development of a fluorescence sensor array for secondary structures of DNA". *Chemistry - A European Journal* 25: 1812–1818.
- [59] Yongshan Ma, F. Zhang, J. Zhang, T. Jiang, X. Li, J. Wu, H. Ren. 2016. "A water-soluble fluorescent pH probe based on perylene dyes and its application to cell imaging". *Luminescence* 31: 102–107.
- [60] Min Liu, R. Li, Y. Tang, J. Chang, R. Han, S. Zhang, N. Jiang, F. Ma. 2017. "New applications of the acridine orange fluorescence staining method: Screening for circulating tumor cells". *Oncology Letters* 13: 2221–2229.
- [61] Natalia C. Tansil, Y. Li, C. P. Teng, S. Zhang, K. Y. Win, X. Chen, X. Y. Liu, M.-Y. Han. 2011. "Intrinsically colored and luminescent silk". *Advanced Materials* 23: 1463–1466.
- [62] Robert M. Christie, K. M. Morgan, M. S. Islam. 2008. "Molecular design and synthesis of N-arylsulfonated coumarin fluorescent dyes and their application to textiles". *Dyes and Pigments* 76: 741–747.
- [63] Seong-Il Um. 2007. "The synthesis and properties of benzoxazole fluorescent brighteners for application to polyester fibers". *Dyes and Pigments* 75: 185–188.
- [64] Khoulood Baatout, F. Saad, A. Baffoun, B. Mahltig, D. Kreher, N. Jaballah, M. Majdoub. 2019. "Luminescent cotton fibers coated with fluorescein dye for anti-counterfeiting applications". *Materials Chemistry and Physics* 234: 304–310.
- [65] Tarek Ayshaa, M. El-Sedik, S. Megied, H. Ibrahim, Y. Youssef, R. Hrdina. 2019. "Synthesis, spectral study and application of solid state fluorescent reactive disperse dyes and their antibacterial activity". *Arabian Journal of Chemistry* 12: 225–235.
- [66] Mahtab Hajiali, J. K. Rad, S. Ghezelsefloo, A. R. Mahdavian. 2020. "Solvent-free and anticounterfeiting fluorescent inks based on epoxy-functionalized polyacrylic nanoparticles modified with Rhodamine B for cellulosic substrates". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 92: 287–296.
- [67] Lutamyo Nambela, L. V. Haule, Q. Mgani. 2020. "A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants". *Journal of Cleaner Production* 246.
- [68] Dyes & Pigments Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Pigments, Dyes), By Application (Paints & Coatings, Printing Inks, Textiles), By Region (APAC, Europe), And Segment Forecasts, 2021–2028.
- [69] Toral Shindhal, P. Rakholiya, S. Varjani, A. Pandey, H. H. Ngo, W. Guo, H. Yong, M. J. Taherzadeh. 2021. "A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater". *Bioengineered* 12: 70–87.
- [70] Xinying Zhang, Y. Wu, G. Xiao, Z. Tang, M. Wang, F. Liu, X. Zhu. 2017. "Simultaneous photocatalytic and microbial degradation of dye-containing wastewater by a novel g-C₃N₄-P25 photosynthetic bacteria composite". *Public Library of Science* 12.
- [71] Qiyun Zhang, Q. Lin, X. Zhang, Y. Chen. 2019. "A novel hierarchical stiff carbon foam with graphene-like nanosheet surface as the desired adsorbent for malachite green removal from wastewater". *Environmental Research* 179.
- [72] Mariusz Tomaszewski, G. Cema, S. Ciesielski, D. Łukowiec, A. Ziemińska-Buczyńska. 2019. "Cold anammox process and reduced graphene oxide - Varieties of effects during long-term interaction". *Water Research* 156: 71–81.
- [73] Qingwu Long, Z. Zhang, G. Qi, Z. Wang, Y. Chen, Z.-Q. Liu. 2020. "Fabrication of chitosan nanofiltration membranes by the film casting strategy for effective removal of dyes/salts in textile wastewater". *Sustainable Chemistry and Engineering* 8: 2512–2522.
- [74] Jie Ding, Y. Pan, L. Li, H. Liu, Q. Zhang, G. Gao, B. Pan. 2020. "Synergetic adsorption and electrochemical classified recycling of Cr(VI) and dyes in synthetic dyeing wastewater". *Chemical Engineering Journal* 384.

TOMASZ KORDJAK

Diagnostyka i Naprawy Konstrukcji

Ekspertyza i projekt naprawy konstrukcji żelbetowej zabytkowego wiaduktu im. ks. J. Poniatowskiego w Warszawie

Expertise and repair design of the reinforced concrete structure of the historic Poniatowski viaduct in Warsaw

Wybudowany w latach 1904–1914 wiadukt im. Ks. Józefa Poniatowskiego jest obiektem unikalnym na skalę światową: w czasach gdy powstawał był jednym z największych obiektów betonowych na świecie. Jednocześnie jego niespotykana i oparta na polskich tradycjach architektura nadaje mu wysoką rangę jako zabytkowi – świadectwu epoki. Obecnie obiekt wymaga napraw niemal wszystkich elementów. W artykule omówiono przebieg badań i przyjęte metody napraw ponad stuletniej konstrukcji żelbetowej łuków i podpór wiaduktu.

Słowa kluczowe: korozja, mosty betonowe, korozja zbrojenia, korozja chlorkowa, ochrona zbrojenia przed korozją, naprawy betonu

The Poniatowski viaduct is a unique facility on a global scale: when it was built, it was one of the largest concrete structures in the world. Its unique architecture, based on Polish traditions, gives it a high rank as a monument – a testimony of the epoch. Currently, the facility requires repair of almost all elements. The paper discusses the research process and the adopted repair methods for the over 100-year-old reinforced concrete structure of the viaduct's arches and supports.

Keywords: corrosion, concrete bridges, chloride corrosion, reinforcement corrosion, protection against corrosion of reinforcement, concrete repair

1. Konstrukcja wiaduktu

Ogólna długość wiaduktu wynosi 701,42 m. Wiadukt składa się z dwóch szeregów łuków żelbetowych, na których ustawiono słupki żelbetowe. Łuki mają rozpiętość od 12,50 do 20,00 m. Wiadukt składa się z 27 przęseł łukowych, 4 przęseł podpartych poprzecznie na portalach żelbetowych oraz 4 przęseł podpartych na wieżyczkach. Na słupkach spoczywa stalowa konstrukcja pomostu, której głównymi elementami nośnymi są poprzecznice stalowe ze wspornikami chodnikowymi, rozstawione co 3,70 m. Rozstaw poprzeczny między osiami łuków żelbetowych wynosi 16,35 m. Konstrukcja wiaduktu opiera się na 87 filarach i przyczółkach posadowionych na palach. Filary te służą jako podparcie łuków żelbetowych oraz poprzecznych belek żelbetowych typu Vierandeel'a.

Konstrukcja stalowa każdego segmentu składa się ze współcześnie wykonanych poprzecznic, podłużnic i stężeń podłużnic. Konstrukcja stalowa wykonana jest w formie blachownic spawanych i zastępuje całkowicie zniszczoną pierwotną konstrukcję rusztu nitowanego, na którym ułożone były blachy nieckowe, stanowiące oparcie dla konstrukcji nawierzchni brukowanej. Obecnie na konstrukcji stalowej jest wykonana zespolona płyta żelbetowa grubości 25 cm wykonana współcześnie.

2. Rys historyczny

Projekt mostu i wiaduktu zlecono w 1904 roku inż. Mieczysławowi Marszewskiemu i Bronisławowi Plebińskiemu. Projekt architek-



Fot. 1. Widok ogólny od strony południowej pierwszej części wiaduktu (od osi 1 do 10).

Phot. 1. General view of the first, south part of the viaduct (from axis 1 to 10).



Fot. 2. Przejazd nad ul. Solec widziany od strony południowej.

Phot. 2. South facing view of overpass over Solec Str.

toniczny całości wykonał Stefan Szyller w formie architektonicznej polskiego renesansu. Wiadukt wykonano według projektu konstrukcyjnego Wacława Paszkowskiego i oddano do użytku w 1913 roku. W trakcie pierwszej wojny światowej wysadzono dwa przęsła mostu, natomiast wiadukt pozostał nieuszkodzony. W czasie działań wojennych we wrześniu 1944 roku zniszczeniu uległo jedno przęsło wiaduktu. Po odbudowie przeprawy, 22 lipca 1946 roku wiadukt oddano do użytku.

W roku 1959 przeprowadzono remont wiaduktu usuwając znaczną część przestrzeleń oraz niepracujących i skorodowanych nitów.

Wymieniono także szereg blach nieckowych, skorodowanych na obrzeżach w miejscach oparc. Usunięto liczne odpryski w belkach żelbetowych Vierandeel'a.

W latach 1964-65 wykonano poszerzenie wiaduktu wykonane wg projektu TRANSPROJEKTU. Jezdnię wiaduktu poszerzono kosztem zmniejszenia szerokości chodników z 4,0 m do 1,80 m oraz dodatkowo przebudowano na długości 165,77 m w okolicy przystanków tramwajowych na Solcu, dodając znacznej długości blachownicowe wsporniki chodnikowe. Wymieniono także beton ochronny, izolację oraz nawierzchnię i urządzenia dylatacyjne

W roku 1980 w związku z przypadkami obsunięcia się prefabrykowanych płyt chodnikowych, szerokość jezdni na moście zwężono do stanu pierwotnego.

W trakcie kolejnego remontu w latach 1985-90 wymieniono konstrukcję stalową wiaduktu i nową żelbetową płytę zespoloną oraz całe wyposażenie. Belki Vierandeel'a zostały odtworzone w technologii betonu monolitycznego, takiego jaki był użyty do wykonania płyty. Konstrukcja żelbetowa podpór i łuków została poddana naprawom przez torkretowanie z zastosowaniem zespolenia za pomocą zakotwionych w oczyszczonej ze skorodowanego betonu starej konstrukcji łuków i słupów. Zabytkowe poręcze zostały poddane renowacji.

W latach 2004-2006 wyremontowano neorenesansowe wieżycy na moście i wiadukcie.

W roku 2008 przeprowadzono remont mostu i wiaduktu polegający na wymianie nawierzchni jezdni, izolacji, krawężników, kap chodnikowych. Wykonano naprawy urządzeń dylatacyjnych oraz wpustów odwodnieniowych.

3. Opis stanu technicznego konstrukcji żelbetowej z pominięciem współcześnie wykonanej płyty

Łuki żelbetowe charakteryzuje wysoka jakość betonu konstrukcji pierwotnej. W trakcie remontu zostały one poddane naprawom z zastosowaniem suchej mieszanki torkretowej. Występujące w konstrukcji łuków pustki i rysy związane z wykonywanymi w trakcie układania betonu przerwami technologicznymi zostały zainiektowane żywicą epoksydową. W trakcie wykonywania napraw szczególnie duże ubytki uzupełniono w węzłowiach łuków, gdzie niemal w 80% miejsc korozja spowodowała ubytki betonu nawet do głębokości 15 cm oraz zniszczenie zbrojenia.

W chwili obecnej węzłowiada nadal ulegają zarysowaniu w górnej części. Ponadto w kilkunastu miejscach, zwłaszcza w zachodniej części wiaduktu, na górnej powierzchni łuku występują podłużne rysy o rozwarości powyżej 2 mm wskazujące na występowanie korozji prętów głównych.

Stan wschodniej części wiaduktu znacznie odbiega *in minus* od stanu pozostałych przęseł. Poszerzenie wsporników spowodowało, że skażona woda z sączków odwadniających izolację w strefie krawężnika spływa bezpośrednio na górne powierzchnie łuków wiaduktu powodując powstawanie zacieków, ubytków betonu oraz korozję zbrojenia.

Słupy znajdujące się nad filarami, poddane licznym naprawom w trakcie remontu w latach 80. XX w. są w stanie niepokojącym ze względu na liczne uszkodzenia związane z korozją zbrojenia oraz występowaniem rys powstałych w miejscach przerw w betonowaniu w trakcie wznoszenia wiaduktu. W trakcie eksploatacji słupy podlegały zniszczeniu wskutek korozyjnego oddziaływania wód opadowych spływających z jezdni na konstrukcję. Spowodowało to powstanie licznych, głębokich ubytków w betonie z jednoczesnym zmniejszeniem powierzchni prętów zbrojeniowych nawet do 30%. Konstrukcja słupów została odtworzona w technologii suchego torkretu z jednoczesnym uzupełnieniem zbrojenia.

Wsporniki pod latarnie są także w stanie niepokojącym. W wielu miejscach zaobserwowano niemal zerową otulinę prętów zbroje-



Fot. 3. Spód konstrukcji w grupie przęseł 1-10. W głębi przyczółek i wieżycy w osi 1.

Phot. 3. The bottom of the structure in the group of spans 1-10. In the background there is an abutment and the tower along the axis 1.

niowych. Skomplikowany kształt wsporników sprawił, że oprócz niewłaściwie zamontowanego zbrojenia występują miejsca niedogęszczanego betonu. Nowy beton wsporników jest u ich podstawy połączony ze starszym betonem filarów. W dolnej części tego połączenia, na zakrywającej je warstwie torkretu, występują siatkowe zarysowania niemal na wszystkich filarach.

Stan napraw jest zróżnicowany. W około 25% naprawianych słupów torkret jest porowaty i nie stanowi dobrego zabezpieczenia antykorozyjnego dla betonu. Drobniejsze ubytki wypełniono zaprawami i szpachlówkami żywicznymi (PC). W latach późniejszych trwało narastanie uszkodzeń naroży, które były wypełniane zaprawami PCC. Ponadto zaobserwowano liczne odpryski otuliny w narożach słupów spowodowane rozsadzaniem otuliny przez produkty korozji stali (prętów zbrojenia głównego) oraz siatkowe spękania na powierzchni słupów w miejscu połączenia z dolną częścią dobetonowanego wspornika.

Na wszystkich słupach występują skorodowane stalowe elementy klamer montażowych, wokół których beton ulega rozsadzeniu. Podobnie jak to ma miejsce w przypadku łuków, stan słupów w części wschodniej wiaduktu wskutek przecieków jest znacznie gorszy niż w pozostałych częściach.

Stan słupków, służących do przeniesienia z poprzecznych dźwigarów rusztu na łuki, jest lepszy niż słupów nad filarami. Charakterystyczne odspojenia w narożach, spowodowane korozją prętów zbrojeniowych, występują sporadycznie. Zaobserwowano występowanie rys w miejscach styku filarków z dźwigarami oraz w miejscach przerw w betonowaniu. W pachwinach między słupkiem a wyższą częścią łuku występują ślady nieudanych napraw zaprawami cementowymi i żywicznymi pokryte powłoką silikonową. Na słupkach występują skorodowane stalowe elementy klamer, wokół których beton ulega rozsadzeniu.

Wykonane w trakcie remontu w latach 80. XX w. naprawy częściowo nie powiodły się. W szczególności nie udało się iniekcje rys. Wykonane odkrywki wykazują brak ich wypełnienia. Torkret użyty do odtworzenia elementów konstrukcyjnych jest w wielu miejscach nieszczelny, nie ma właściwości ochronnych w stosunku do betonu i nie osiągnął wytrzymałości zbliżonej do wytrzymałości konstrukcji pierwotnej. Torkret w wielu miejscach odpaja się wskutek zbyt niskiej przyczepności. Użyta do ochrony powierzchniowej farba ochronna wyczerpała swoją przeznaczoną na 15 lat żywotność i wymaga wymiany.

4. Założenia technologiczne do wykonania napraw

Wiadukt znajduje się w strefie o kategorii korozyjności atmosfery C5 wg PN-EN ISO 12944-2 i narażeniach korozyjnych wynikających z istnienia aerozolu solnego szczególnie w okresie zimowym oraz spalin samochodowych. Stwarza to istotne zagrożenie korozyjne dla konstrukcji szczególnie w miejscach trudnodostępnych oraz w pułapkach korozyjnych. W zależności od położenia elementu, klasy ekspozycji można zaliczyć do klas od XF1 – konstrukcja wewnętrzna do XF4 (wsporniki pod latarnie, łuki w pobliżu sączków) XC3i XC4 oraz XD2.

Badania materiałowe zostały wykonane w kontekście tematu projektu, jakiemu mają służyć. W trakcie powtarzających się przebudów obiekt był wielokrotnie poddawany badaniom materiałowym. Wyczerpujące wyniki badań betonu i zbrojenia łuków znajdują się w opracowaniu [4]. Na podstawie tych badań przyjęto następujące założenia:

- Wytrzymałość na ściskanie betonu konstrukcji żelbetonowych łuków i filarów określone metodą sklerometryczną i ultradźwiękową pozwalają zakwalifikować beton do klas od B15 do B40 (średnio B25).
- Jakość i jednorodność betonu łuków i filarów jest dobra.
- Beton przed rozpoczęciem napraw był skażony chlorkami.
- Nośność typowych łuków jest wystarczająca w stosunku do potrzeb.

W trakcie przygotowywania dokumentacji remontu zrealizowano trzy etapy prac badawczych:

- ekspertyzę [1] mającą na celu określenie jakości i skuteczności robót remontowych wykonanych w latach 1986-1989,
- badania materiałowe wykonane w roku 2017, mające na celu określenie postępu skażeń w związku z opóźnieniem remontu,
- badania potencjałów korozyjnych wykonane w roku 2021 w celu zbadania możliwości zastosowania metod ochrony katodowej w odwiekanym remoncie.

Program badań w Ekspertyzie [1] miał na celu określenie cech ochronnych betonu w konstrukcji wiaduktu oraz materiałów naprawczych i zabezpieczeń antykorozyjnych zastosowanych w trakcie remontu w latach 1986-1989. W szczególności, kierując się obserwacjami stanu technicznego obiektu, zbadano:

- a) w słupach i łukach
 - wytrzymałość betonu na ściskanie,
 - głębokość karbonatyzacji na cienkich rdzeniach pobranych z konstrukcji,
 - zawartość jonów chlorkowych,
 - wytrzymałość połączeń betonu i torkretu na rdzeniach pobranych z belek,
 - jakość cienkich wypraw torkretowych metodą *Pull Off*,
 - jakość pokrycia farbami metodą *Pull Off*.
- b) w portalach między łukami
 - wytrzymałość betonu na ściskanie,
 - sprawdzenie stanu przesklepionych rys przez pobranie próbek,
 - głębokość karbonatyzacji na cienkich rdzeniach pobranych z konstrukcji,
 - zawartość jonów chlorkowych,
 - wytrzymałość połączeń betonu i torkretu na rdzeniach pobranych z belek,
 - jakość cienkich wypraw torkretowych metodą *Pull Off*,
 - jakość pokrycia farbami metodą *Pull Off*.

Wyniki badań potwierdziły wykonanie zbrojenia zgodnie z dokumentacją archiwalną, w odniesieniu do zachowanych elementów. W dobudowanych częściach, a mianowicie wspornikach pod latarnie i naprawianych fragmentach słupów, stwierdzono występowanie zaniżonej grubości otuliny.

W ramach badań chemicznych betonu określono:

- zawartość chlorków,
- głębokość karbonatyzacji,
- odczyn pH betonu.



Fot. 4. Otwór po pobraniu rdzenia poddany badaniu zasięgu karbonatyzacji fenolofaleiną. Głębokość strefy zobojętniałej wynosi 20 do 30 mm.

Phot. 4. The core hole was tested for the extent of carbonation with phenolphthalein. The depth of the neutral zone is 20 to 30 mm.



Fot. 5. Rdzeń poddany badaniu zasięgu karbonatyzacji odczynnikiem Rainbow test. Głębokość strefy zobojętniałej wynosi ok. 5 mm.

Phot. 5. The core was tested for its carbonation range with the Rainbow test indicator. The depth of the neutral zone is approx. 5 mm.

Badania zawartości chlorków i odczynu pH w betonie wykonano w warunkach laboratoryjnych na filtracie uzyskanym z próbek pobranych z wybranych, charakterystycznych miejsc konstrukcji.

Badania wykazały zróżnicowany stan skażenia chlorkami od 0 do 0,11% w stosunku do masy betonu.

Z uwagi na pokrycie konstrukcji powłoką nie było wiadomo, czy badaniu podlega konstrukcja pierwotna, czy naprawiana. Z całą pewnością natomiast stwierdzono, że w konstrukcji są miejsca, które nadal są skażone chlorkami. Badanie karbonatyzacji przeprowadzone na odwiertach rdzeniowych wykazało zakres zobojętnienia betonu w zakresie 5-30 mm, przy czym w warstwach przypowierzchniowych, odczyn był zasadowy, co wynikało z istnienia warstwy torkretu.

Badania wykonane w roku 2017 nie wniosły nic nowego do wiedzy o skażeniach obiektu, natomiast obserwacja wskazała na wzrost zakresu uszkodzeń zarówno w konstrukcji betonowej jak i stalowej wiaduktu.

Biorąc pod uwagę brak możliwości dokładnego wyznaczenia zakresu niezbędnych prac na bazie badań chemicznych, w późniejszym etapie prac nad dokumentacją w roku 2021 dokonano próby zbadania możliwości dokonania oceny zagrożeń korozyjnych przez pomiar potencjałów korozyjnych między zbrojeniem

a powierzchnią betonu. Oceniając stan zagrożenia korozyjnego zbrojenia na podstawie badań potencjałowych stosuje się kryterium normy ASTM-C 876-91 [10], które określa prawdopodobieństwo wystąpienia korozji zbrojenia w konstrukcjach betonowych:

- Est < -350 mV – występowanie korozji z prawdopodobieństwem 95 %,
- -350 mV < Est < -200 mV – występowanie korozji z prawdopodobieństwem 50 %,
- Est > -200 mV – występowanie korozji z prawdopodobieństwem 5 %, gdzie Est – potencjał korozyjny elementu [mV].

W kilku miejscach konstrukcji wykonano badania potencjałów, a następnie wykonano odkrywki w celu określenia rzeczywistego stanu korozji badanych prętów. Badania wykazały występowanie w różnych miejscach zróżnicowanych potencjałów korozyjnych, oraz zgodność zakresów korozji z pomiarami.

Doświadczenia remontów obiektów mostowych przeprowadzonych w Warszawie i na Mazowszu w ostatnich latach wskazują, że naprawy obiektów mostowych polegające na odkrywki, oczyszczeniu i zabezpieczeniu zbrojenia oraz reprofilacji z wykonaniem powłok, nie przynoszą dobrych rezultatów, a uszkodzenia np. w przypadku remontowanych obiektów Trasy AK odnawiają się po upływie 2 lat. Biorąc pod uwagę unikalny na skalę światową charakter wiaduktu jako największego w swojej epoce na świecie obiektu żelbetowego, skomplikowanie zabiegów remontowych na obiekcie zabytkowym, oraz niepowodzenie poprzednich napraw, potrzebne jest zastosowanie elektrochemicznych metod ochrony zbrojenia. Projekt zakłada ochronę za pomocą zastosowania wprowadzonych do konstrukcji protektorów – anod posiadających potencjał niższy od pręta zbrojeniowego. Jest to jedno z rozwiązań ochrony katodowej. W zakresie napraw zaleca się, aby skorodowane wskutek przecieków i skażone solami przeciwoleddziowymi elementy łuku zostały rozebrane i odtworzone zaprawami lub betonem natryskowym, modyfikowanymi polimerami (PCC lub SPCC). Stosowany system napraw powinien zawierać powłokę ułatwiającą połączenie konstrukcji istniejącej z naprawami – tzw. mostek. Jako wypełnienie ubytków o głębokości większej niż 10 mm zaleca się wykonanie reprofilacji zaprawami SPCC (zalecane) lub PCC klasy R3 zgodnie z PN-EN 1504-3. Stosowanie zapraw klasy R4 jest wskazane tylko wówczas, gdy występują uszkodzenia przeciążeniowe elementów ściskanych. Należy wówczas odciążyć element na czas wykonywania napraw. W trakcie wykonywania ekspertyzy oraz w trakcie oględzin w roku 2017 nie zaobserwowano takich miejsc.

Zaproponowane powyżej naprawy stanowią część systemu naprawczego. Należy podkreślić, że wykonywanie zabezpieczeń niekompletnych jest niedopuszczalne. Dlatego też po wykonaniu reprofilacji i odtworzeniu otulin należy wykonać warstwę wykańczającą. Wykończenie należy wykonać układem dwuwarstwowym składającym się ze szpachlówki ochronnej na bazie akrylu z wypełniaczem mineralnym, posiadającej właściwości przeciwkarbonatyzacyjne i powłoki ochronnej będącej częścią systemu, sztywnej lub o ograniczonej możliwości pokrywania zarysowań.

Przykładowy przebieg robót powinien wyglądać następująco:

W łukach, na słupach oraz w portalach:

- Całkowite zdjęcie powłok i wyprawy torcretowej.
- Skucie skorodowanego betonu.
- Skucie betonu skażonego, oraz pokrywającego korodujące zbrojenie.
- Skucie porowatego torcretu.
- Wykonanie badań określających zagrożenia korozyjne.
- Iniekcja rys. Należy wykonać iniekcję rys z zastosowaniem niskolepkich żywic epoksydowych zapewniających przesklenie rys o rozwarości od 0,1 mm.
- Oczyszczenie i antykorozyjne zabezpieczenie odkrytego zbrojenia. Całe odkryte zbrojenie, oraz pręty zbrojenia, co do któ-



Fot. 6. Badanie potencjału korozyjnego na powierzchni filara.

Phot. 6. Measurement of the corrosion potential on the pillar surface.



Fot. 7. Wynik pomiaru potencjału korozyjnego wskazujący na duże prawdopodobieństwo wystąpienia korozji.

Phot. 7. Corrosion potential measurement showing (indicate?) a high probability of corrosion.

rych badania potencjałów wykazały wysokie prawdopodobieństwo występowania korozji, należy oczyścić do wymaganego przez kartę technologiczną środka zabezpieczającego stopnia czystości. Należy zwrócić szczególną uwagę na wykonywanie rozkuć etapami, w porozumieniu z Nadzorem Autorskim, aby uniknąć niedopuszczalnych przeciążeń, lub utraty współpracy zbrojenia z betonem. Zaleca się stosowanie oczyszczenia strumieniem wody pod wysokim ciśnieniem powyżej 100 MPa. Następnie zbrojenia zabezpieczyć antykorozyjnie systemową powłoką.

- Ochrona katodowa zbrojenia. W miejscach odkrytego zbrojenia należy zastosować protektory cynkowe zapewniające trwałość naprawy min. 30 lat. W miejscach sąsiadujących należy zastosować protektory zewnętrzne, które nie są mocowane do zbrojenia, lecz tylko podłączone do prętów kabełkami zewnętrznymi. Szczegóły rozmieszczenia protektorów będą możliwe do określenia po wykonaniu pomiarów potencjałów korozyjnych. Podane w przedmiarach ilości są podane szacunkowo.
- Odtworzenie ubytków natryskiwany betonem na bazie zapraw PCC.
- Wykonanie wyprawy drobnoziarnistej z zapraw PCC na całej powierzchni naprawianego elementu.
- Wykonanie powłoki ochronnej.
- Zabezpieczenie preparatami antygraffiti.

We wspornikach pod latarnię:

- Wykonanie badań określających zagrożenia korozyjne.
- Skucie betonu skażonego oraz pokrywającego korodujące zbrojenie.
- Strumieniowo ściernie oczyszczenie całości powierzchni wspornika.
- Wykucie miejsc źle zagęszczonego betonu.
- Ochrona katodowa zbrojenia. W miejscach odkrytego zbrojenia należy zastosować protektory cynkowe zapewniające trwałość naprawy min. 30 lat. W miejscach sąsiadujących należy zastosować protektory zewnętrzne, które nie są mocowane do zbrojenia, lecz tylko podłączane do prętów kabelkami zewnętrznymi.
- Odtworzenie ubytków natryskiwany betonem na bazie zapraw PCC, z pogrubieniem otuliny o min 15 mm. Należy wykorzystać ażurowe szablony umożliwiające nadanie pogrubionej otulinie kształtu odtwarzające krzywizny wsporników i fazowanie krawędzi.
- Wykonanie wyprawy drobnziarnistej na całej powierzchni wspornika.
- Wykonanie powłoki ochronnej.

5. Podsumowanie

Zastosowanie opartej na naukowych podstawach diagnostyki, wykonywanej bezpośrednio w trakcie robót, oraz staranne i przemyślane wykonanie remontu pozwala na znaczące wydłużenie istnienia obiektu. Jednocześnie cechy proponowanej formy ochrony katodowej pozwalają na znaczne zmniejszenie zakresu kolejnych napraw do wymiany protektorów w miejscach, w których badania potencjałów wykażą ponowne wartości potencjałów korozyjnych wskazującą na rozpoczęcie korozji zbrojenia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Kordjak T. zespołem. „Opracowanie dokumentacji projektowej na wykonanie robót remontowych mostu i wiaduktu im. Ks. Józefa Poniatowskiego w Warszawie. Ekspertyza konstrukcji żelbetowej wiaduktu”.
- [2] Madejowski B. 1988. „Wiadukt i most im. ks. Józefa Poniatowskiego – zabytek polskiej techniki i architektury”. *Przegląd Budowlany* 8-9/1988.
- [3] Omilanowska Małgorzata. 1991. *Most i Wiadukt Księcia Józefa Poniatowskiego*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
- [4] Rybak M. z zespołem. 1980. „Orzeczenie techniczne – Ocena stanu technicznego i ogólne zalecenia dotyczące rekonstrukcji mostu i wiaduktu im. ks. Józefa Poniatowskiego w Warszawie”. SITK. Warszawa 1980.
- [5] Witkowski W. z zespołem. „Projekt techniczny remontu konstrukcji stalowej z płytą żelbetową wiaduktu drogowo-tramwajowego im. Ks. J. Poniatowskiego w Warszawie”.
- [6] Runkiewicz L. 1988. „Ocena wytrzymałości i trwałości żelbetowych konstrukcji mostowych na przykładzie wiaduktu i mostu im. ks. Józefa Poniatowskiego w Warszawie”. *Przegląd Budowlany* 8-9/1988.
- [7] Rozporządzenie Ministra Transportu i Gospodarki Morskiej z dnia 30 maja 2000 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać drogowe obiekty inżynierskie i ich usytuowanie (Dz. U. Nr 63 / 2000 r., poz. 735).
- [8] PN-EN 206+A2:2021-08 Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność- wersja angielska.
- [9] PN-91/S-10042 Obiekty mostowe. Mosty betonowe, żelbetowe i z betonu sprężonego. Projektowanie.
- [10] ASTM C876 - 91(1999 Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete (Withdrawn 2008).
- [11] PN-EN 1504-2 :2006 Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych. Definicje, wymagania, sterowanie jakością i ocena zgodności - Część 2: Systemy ochrony powierzchniowej betonu.
- [12] PN-EN 1542:2000 Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji betonowych. Metody badań. Pomiar przyczepności przez odrywanie.

Artykuł na podstawie referatu wygłoszonego na XIV Konferencji PSK PRAKTIKOR STAL-BETON'2021.

Diagnostyka i Naprawy Konstrukcji

to nowoczesna firma inżynierska działająca w obszarze badań oraz projektowania i wykonawstwa napraw i wzmocnień konstrukcji.

Od dwudziestu lat wykonujemy ekspertyzy obiektów użyteczności publicznej oraz projekty napraw, przebudów i modernizacji konstrukcji, zwłaszcza mostowych.

ul. Staniewicka 1 lok. 22, 00-301 Warszawa
 tel. 22 619 82 26 • e-mail: biuro@dink-mosty.pl
www.dink-mosty.pl



TopZinc®

Systemy Ochrony Stali Zbrojeniowej



TopZinc EXT ekstrakcja chlorków zgodnie z normą PN-EN 1504-9:2006 zasada 7.5

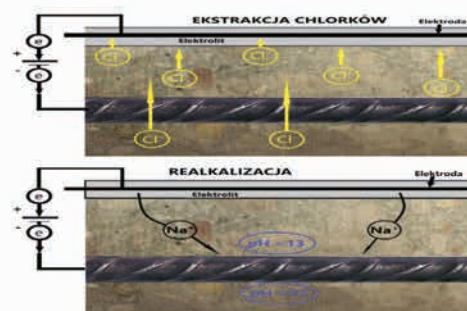
TopZinc REA realkalizacja zgodnie z normą PN-EN 1504-9:2006 zasada 7.3

TopZinc RR aktywny odrdzewiacz do stali zbrojeniowej

TopGard FE mieszanina aktywnych inhibitorów korozji do nasączenia otuliny betonowej, domieszka do zaczynów i zapraw, dodatek do zapraw naprawczych i mieszanek betonowych

TopZinc ECCWA zaprawa antykorozyjna do prętów zbrojeniowych na bazie spoiwa epoksydowego

TopZinc R, TopZinc R+, TopZinc RS protektory cynkowe do ochrony katodowej prętów zbrojeniowych



REKOMENDACJA
TECHNICZNA
INSTYTUTU TECHNIKI
BUDOWLANEJ
ITB RT-1255/2012



REKOMENDACJA
TECHNICZNA
INSTYTUTU BADAWCZEGO
DRÓG I MOSTÓW
IBDiM RT/2012-02-0124



KRAJOWA OCENA
TECHNICZNA
INSTYTUTU BADAWCZEGO
DRÓG I MOSTÓW
IBDiM-KOT-2020/0473
WYDANIE 1



**Top
Building**
Sp. z o. o.



ROMAN MASEK

Metody ochrony powierzchni przed erozją kawitacyjną

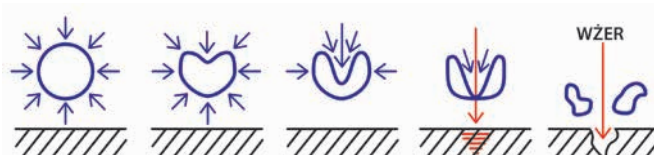
W maszynach przepływowych można wyodrębnić przestrzenie o wzmożonej intensywności zaburzeń przepływu cieczy. Przyczyną tych zaburzeń jest napotkanie przepływającego strumienia cieczy na przeszkodę, taką jak krawędź natarcia: łopatki pompy, turbiny wodnej, śruby okrętowej itp. Zderzenie strugi z przeszkodą powoduje wyhamowanie strumienia i w konsekwencji obniżenie ciśnienia w tej przestrzeni. Spadek ciśnienia może być na tyle duży, że spowoduje zapoczątkowanie przemiany fazowej tj. powstania zarodków (pęcherzyków) pary wodnej i jest to początek zjawiska kawitacji.

Z uwagi na metodę powstawania, pęcherzyki w procesie kawitacji można podzielić na rodzaje:

- parowy: powstający w warunkach występowania ciśnień zbliżonych do wartości ciśnienia nasycenia (parowania) cieczy w danej temperaturze. Pęcherzyk wypełniony jest głównie parami danej cieczy
- gazowy: powstający w wyniku dyfuzji gazu z cieczy do wnętrza pęcherzyków kawitacyjnych
- hydrodynamiczny: powstający w wyniku spadku ciśnienia statycznego w cieczy poniżej ciśnienia krytycznego. Spadek ten może być wywołany lokalnym wzrostem szybkości strumienia lub poprzez zmianę warunków zewnętrznych
- wibracyjny: powstający w wyniku lokalnego spadku ciśnienia pod wpływem fali akustycznej rozchodzącej się w roztworze.

Biorąc pod uwagę powyższe zestawienie rozróżnia się kilka typów kawitacji, ale to, co najważniejsze dotyczy dynamiki procesu, a ściślej rzecz biorąc oddziaływania na powierzchnie elementów znajdujących się w środowisku kawitacyjnym. Pęcherz po inicjacji rozrasta się aż do osiągnięcia pewnych krytycznych rozmiarów, po czym zaczyna się zapadać a pod koniec zapadania, imploduje. Elementy stałe konstrukcji maszyny przepływowej znajdujące się w bezpośrednim sąsiedztwie zjawiska są narażone na oddziaływanie mechaniczne implozji. Naprężenia działające na powierzchnię w wyniku implozji mogą sięgać nawet poziomu 103 MPa i więcej. Jest to poziom naprężeń przekraczających wartość granicy plastyczności większości metali i stopów konstrukcyjnych i z tego właśnie powodu obserwuje się stopniowe, ale systematyczne odrywanie się cząstek materiału powierzchni. Ten mechanizm nazywamy erozją kawitacyjną, co oczywiście w kontekście trwałości powierzchni erodującej, jest procesem z pewnymi wyjątkami – niepożądanym. Skąd tak duża siła zdolna wywołać naprężenia niszczące w powierzchni (warstwie wierzchniej) metali?

Po pierwsze, samo oddziaływanie wynikające z natury zjawiska kawitacji, czyli cyklicznej sekwencji zdarzeń tj. nukleacji, rozros-



Rys.1. Przebieg zapadania się pęcherzyka z implozją w końcowej fazie procesu

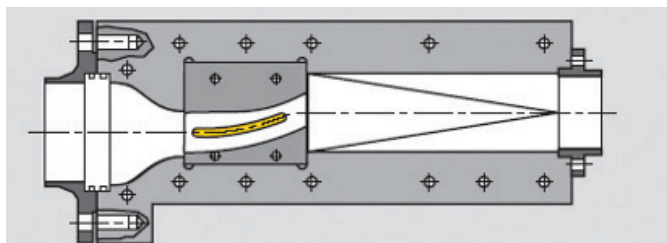
tu, zapadania i implozji pęcherzyków, wywołuje efekty zużycia zmęczeniowego, a po drugie – co w istocie jest głównym generatorem siły niszczącej – ciśnienie implozji, choć krótkotrwałe, osiąga ogromne wartości od kilkuset do kilku tysięcy megapaskali! Sama implozja pojedynczego pęcherzyka trwa bardzo krótko, bo zaledwie 2-3 μ s i jest końcową fazą procesu zapadania się pęcherzyka kawitacyjnego. W „puste miejsca” niemal natychmiast napływa ciecz z ogromną prędkością rzędu 100-200 a nawet do 500 m/s. Gigantyczne wartości ciśnienia i prędkości występujące w ułamkach sekundy, to charakter kawitacji coś w rodzaju „pioruna i błyskawicy” (notabene, zdarza się, że powstają błyski światła w czasie kawitacji) i taki stan ma swoje konsekwencje dla urządzeń.

Wcześniej objętość pęcherzyka (przed jego zapadnięciem) rośnie o kilka rzędów wielkości i wówczas ciśnienie panujące wewnątrz może się zmniejszyć do zakresu próżni wysokiej tj. spadek o sześć rzędów wielkości do poziomu 10-7MPa. Gdy gradient ciśnienia jest już zbyt duży, aby utrzymać pęcherz, zaczyna się jego zapadanie. Zasadniczo zjawisko to zachodzi, gdy rozrastająca się kawitacja wejdzie w strefę wysokiego ciśnienia (rys.1).

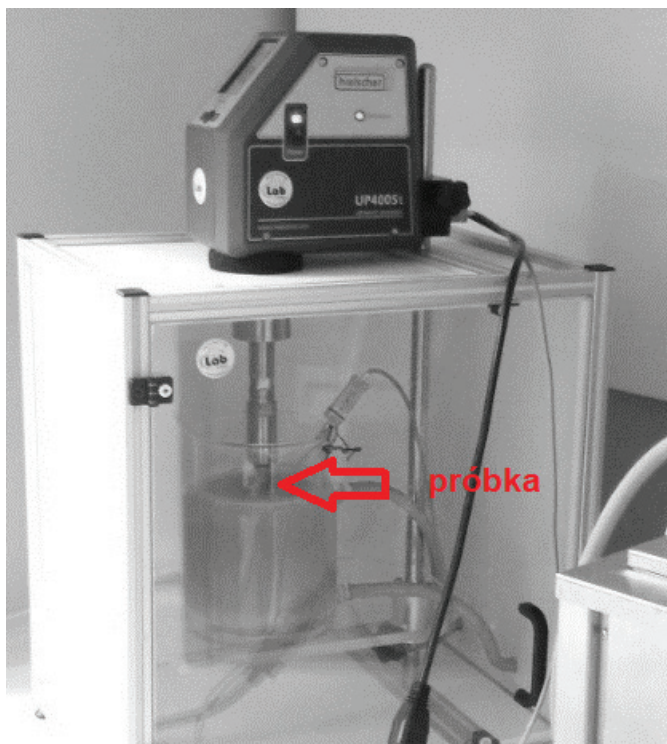
Reasumując, kawitacja jest zjawiskiem wywołanym zmianą ciśnienia w cieczy polegającym na zainicjowaniu, rozroście i zaniku pęcherzyków zawierających parę danej cieczy, rozpuszczone w niej gazy lub mieszaninę wodno-parową. Proces wywołuje erozję kawitacyjną wskutek implozji pęcherzyków w pobliżu lub bezpośrednio na powierzchni materiału erodującego. Skutki erozji kawitacyjnej obserwowano już z końcem XIX w. na turbinach wodnych i śrubach okrętowych, ale wówczas jeszcze zniszczenia kawitacyjne powierzchni interpretowano jako skutki specyficznej korozji. Zjawiska takie jak korozja i kawitacja występują jednocześnie i nawet wzajemnie mogą się „napędzać”. Kawitacja np. generuje prąd o wartości kilku miliamper, którego źródłem może być w szczególności wytworzenie naprężeń mechanicznych w warstwie wierzchniej metalu, który z kolei może być inicjatorem procesów korozyjnych (elektrochemicznych). Z drugiej strony produkty korozji zmieniają strukturę powierzchni oraz jako słabo związane z powierzchnią łatwo przedostają się do cieczy stanowiąc zanieczyszczenie cząstkami stałymi.



Fot. 1a. Stanowisko testowe do pomiarów czasu zainicjowania erozji kawitacyjnej powierzchni

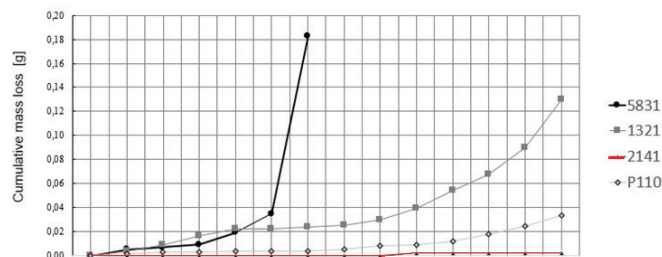


Fot. 1b. Przekrój kanału modułu przepływowego stanowiska testowego z fot. 1a. Próbką poddana działaniu kawitacji zaznaczona kolorem żółtym

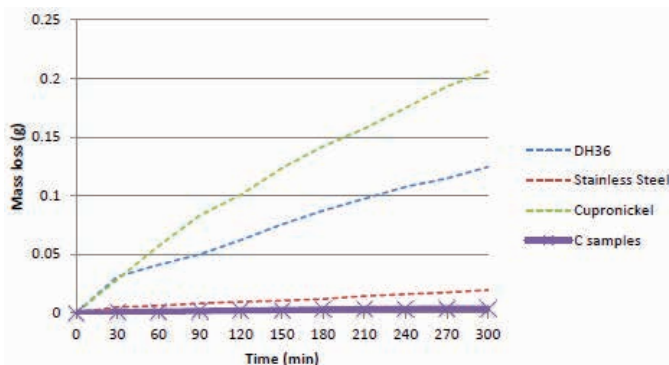


Fot. 2. Stanowisko do badań materiałów w kawitacji wywołanej ultradźwiękami

Nierówności powierzchni oraz zanieczyszczenie cząstkami mogą być przyczyną nukleacji pęcherzyków kawitacyjnych w przepływie. Mamy zatem do czynienia ze strefami, w których zniszczenia po-



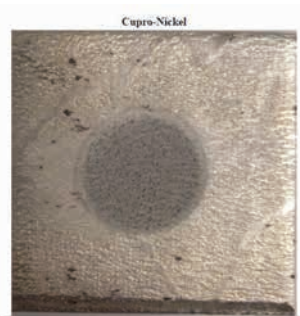
Rys. 2. Krzywe erozyjne wyznaczone po badaniu kawitacyjnym w wodzie destylowanej



Rys. 3. Krzywe erozji dla stopów metalowych i kompozytu Belzona®2141 (C samples) po 5 godzinach ekspozycji w kawitacji

wierzchni będą wyraźnie powodowane przez kawitację, strefami z dominacją efektów korozyjnych i obszarami zużycia mieszane-go. Intensywność i charakter zarodkowania pęcherzy na granicy fazy ciecz/ciało stałe są również zależne od energii swobodnej (lub napięcia powierzchniowego) powierzchni ciała stałego. Powierzchnie gładkie o niskiej energii swobodnej zbliżonej do wartości energii swobodnej cieczy (dla wody wynosi ona ok. 70 mJ/m² w temp. 20°C) czyli powierzchnie hydrofobowe przyczyniają się do zmniejszenia prawdopodobieństwa powstania pęcherzyków kawitacji, co w konsekwencji prowadzi do osłabienia intensywności erozji. Gładkość, hydrofobowość oraz podatność na uderzenia hydrodynamiczne fali wywołanej implozją, to cechy powierzchni, które mają bezpośredni wpływ na wytrzymałość erozyjną materiałów konstrukcyjnych.

Zastosowanie materiałów kompozytowych do odbudowy ubytków erozyjnych oraz do wytwarzania powłok ochronnych na podstawie licznych doświadczeń w eksploatacji przyniosło spodziewany efekt wydłużenia trwałości. Potwierdzają to również badania laboratoryjne jak i testy przeprowadzane na specjalnych instalacjach (fot. 1 a i b). Podczas badań w warunkach rozwiniętej kawitacji określano czas, po upływie którego pojawią się uszkodzenia erozyjne na powierzchni próbki badanego materiału. I tak, dla stali stopowej z dodatkiem chromu i niklu (CrNi 134 „Turbine Alloy”) pierwsze ubytki erozyjne wystąpiły po ok. 470 godzinach testu natomiast nie zaobserwowano żadnych ubytków na próbce z kompozytu Belzona®2141, nawet po 500 godzinach testu w tych samych warunkach. Większą trwałość wobec zjawiska erozji kawitacyjnej wykazuje zatem kompozyt polimerowy w porównaniu do stali stopowej.



Fot. 3a. Próbkę stopu Cu-Ni.
Widok po ekspozycji



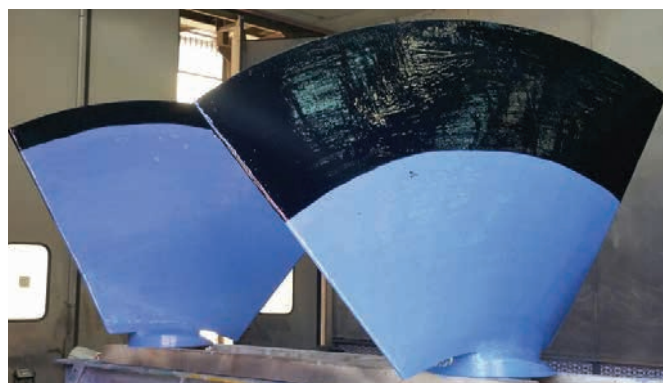
Fot. 3b. Próbkę kompozytu Belzona 2141®.
Widok po ekspozycji



Fot. 5. Wżery kavitacyjne w warstwie wierzchniej korpusu pompy



Fot. 4. Powłokę Belzona 2141®
zastosowaną do ochrony przed
kavitacją steru i śruby okrętowej



Fot. 6. Łopata turbiny wodnej z powłoką hydrofobową Belzona®1341 oraz zabezpieczeniem przeciwkavitacyjnym Belzona®2141



Fot. 7. Korpus pompy po odbudowie wżerów kompozytem Belzona®1311, modernizacji powłokowej Belzona®1341 i zabezpieczeniu przeciw kavitacji powłoką Belzona®2141

Potwierdziły ten efekt również badania przeprowadzone w laboratorium Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Okrętownictwa Politechniki Gdańskiej. Tym razem kavitacja została wywołana ultradźwiękowo w naczyniu bez przepływu cieczy (fot. 2). Celem badań było sprawdzenie wytrzymałości różnych materiałów na erozję w warunkach kavitacji generowanej w technikach wiertniczych. Porównywano m.in. trwałość stali P110 (zawiera m.in. następujące dodatki stopowe: 0,26% węgla, 0,19% krzemu, 1,37% manganu, 0,148 chromu, 0,028% niklu i inne) oraz kompozytów Belzona®5831,1321 i Belzona®2141. Wyniki testu zestawiono na rys. 1. Krzywe erozyjne obrazują ubytek masy (w gramach) w funkcji czasu ekspozycji w środowisku kavitacji – im wyższy jest ubytek masy tym niższa jest wytrzymałość erozyjna materiału. Krzywa erozyjna kompozytu Belzona®2141 niemalże zlewa się z osią x na wykresie, co świadczy o bardzo dobrej odporności materiału, lepszej nawet w stosunku do wyników stali P110. Nawet stopy metali bardziej „miękkich” i ciągliwych tzw. hydronali np. Cu-Ni czy Al-Cr wykorzystywanych w okrętownictwie, hydrotechnice właśnie ze względu na dobrą wytrzymałość na kavitację i korozję w badaniach erozyjnych nie osiągnęły poziomu wytrzymałości powłoki kompozytowej Belzona®2141. Krzywe erozyjne wyznaczone na podstawie wyników badań na stanowisku, w którym kavitacja wywołana została falą ultradźwiękową o częstotliwości 20kHz. W badaniu testowano oprócz stopu Cu-Ni (na wykresie krzywa cupro-nickel) i Belzona®2141 (na wykresie C-samples) także stal DH36 tzw. stal okrętową (C-0,18% Si-0,10% Mn-0,90% Cr-0,20% Ni-0,40% Cu-0,35% oraz klasyczną stal stopową (stainless steel). Na fot. 3 a,b pokazano widok próbek po ekspozycji. Na tym stanowisku badawczym znajdującym się w laboratoriach City University w Londynie czas ekspozycji próbek w kavitacji wynosił po 5 godzin. Każda z próbek została dokładnie zważona przed i po badaniu

a wyniki zestawiono na rys 2. Kavitacja jako zjawisko związane z lokalnym zaburzeniem pola ciśnienia w cieczy, gdzie w wyniku tej nieciągłości wyzwała się krótkotrwałe ogromna energia uderzająca w powierzchnię stałą, to prawdziwa „wodna armata”! Wydaje się, na podstawie eksperymentów i zastosowań, że powierzchnia tym bardziej jest odporna na uderzenia „kul wodnych” im więcej jest w stanie pochłonąć energii tego uderzenia bez wyzwolenia niszczących naprężeń w materiale. Taki efekt może zapewnić materiał polimerowy, w szczególności Belzona®2141, który znakomicie dopełnia wytrzymałość erozyjną oraz korozyjną elementów metalowych takich jak: śruby i stery okrętowe (fot. 4), łopaty i kanały turbin wodnych, wirniki i korpusy pomp wirowych (fot. 5, 6, 7) i wiele innych.

Wirtualna konferencja FireCORR 2021

16-17 listopada 2021 r.



Podczas konferencji FireCORR 2021, zorganizowanej przez AMPP (Association for Materials Protection and Performance) oraz Polskie Stowarzyszenie Korozyjne (PSK) zaprezentowano najnowsze trendy w pasywnej ochronie przeciwpożarowej (PPF) rozumianej jako rozwiązania systemowe, chroniące również przed korozją. Ta dwudniowa konferencja, wypełniona ponad 20 prezentacjami z możliwością interaktywnego uczestnictwa w sesjach pytań i odpowiedzi, była spotkaniem ekspertów i liderów branży z całego świata, którzy dyskutowali o najnowszych kierunkach rozwoju, dzielili się najlepszymi praktykami i spostrzeżeniami m.in. na temat norm, standardów i ich implementacji oraz wielu aspektach mających wpływ na prawidłowość wykonania, efektywność i trwałość systemów powłokowych chroniących przed korozją i oddziaływaniem wysokich temperatur podczas pożarów.

Wydarzenie rozpoczął referat plenarny pod tytułem: „Badania ogniowe a pożary w budynkach - różnice wynikające z historii i dzisiejsze wyzwania”, wygłoszony przez Dr Wojciecha Węgrzyńskiego, Prof. ITB, który pełni funkcję zastępcy kierownika Zakładu Badań Ogniowych IT, jest autorem ponad 20 recenzowanych artykułów opublikowanych we wszystkich głównych czasopismach FSE, członkiem Podkomitetu ds. Badań IAFSS, laureatem wielu nagród: NFPA nagrody Harry'ego C. Bigglestone'a 2018; nagrody Jacka Wattsa 2019; nagrody SFPE 5 Under 35 w 2020, członkiem rady redakcyjnej „Fire Technology” i zastępcą redaktora „Fire” i „SFPE Europe Online Magazine”. Referat pomógł nam przenieść się wstecz i spojrzeć z dystansu czasu na rozwój zabezpieczeń ogniochronnych, ich efektywność i towarzyszące im badania.

Ciekawą propozycją okazał się panel dyskusyjny, moderowany przez Bartosza Noworytę (PSK), w którym w roli ekspertów wystąpili reprezentanci różnych stron będących uczestnikami procesu budowlanego, jak dr Wojciech Węgrzyński (ITB, Warszawa), dr Wioleta Barcewicz (Politechnika Warszawska), dr Łukasz Radosiński (Politechnika Wrocławska), Michał Brzozowski (Metroplan Holding GmbH), Piotr Pudziś (PORR Polska), Iwona Gajecka (PPG), Michał Jaczewski (FROSIO III, Tikkurila).

Spektrum pytań było bardzo szerokie, od bardziej ogólnych począwszy, jak np. czy system edukacji jest odpowiedzią na potrzeby rynku, czy producenci PPF są głównym źródłem wiedzy



dla projektantów i czy powinni nim być, poprzez chociażby takie,

dlatego inwestorzy poszukują rozwiązań pozwalających na rezygnację z biernej ochrony przeciwpożarowej, czy też o wątpliwościach i niechęci projektantów i inwestorów, czyli jak uniknąć biernej ochrony przeciwpożarowej a może wybrać ochronę aktywną, z którymi zmierzył się przedstawiciel Metroplan Holding GmbH jako inwestor, planista i konsultant.

Oczywiście padały również pytania w kwestiach technicznych. Dla nikogo, nie była zaskoczeniem tematyka trwałości powłokowych systemów ogniochronnych, także w kontekście jednoczesnej ochrony przed korozją.

W imieniu dostawców kompleksowych usług w zakresie budownictwa kubaturowego, inżynierii lądowej i infrastruktury, wypowiedział się przedstawiciel firmy PORR, który słusznie podzielił się wątpliwościami co do konieczności całkowitego usuwania po okresie deklarowanej trwałości a następnie przywracania na nowo systemu powłok pęczniejących, co wiązałoby się ze znacznymi kosztami i zakłóceniami w eksploatacji obiektu, po czym zapytał, czy możliwe jest, aby pasywna ochrona przed skutkami oddziaływania pożarów celulozowych była tak projektowana i testowana, aby jej efektywność była zapewniona przez cały okres użytkowania budynku.

Z tym aspektem związane są również dylematy producentów, którzy mają do dyspozycji procedurę testowania symulującą 10-letni okres użytkowania i niejasną wskazówkę co do 25 lat, które przyjmuje się tylko w przypadku, gdy producent może przedstawić do zbadania przez Jednostkę Oceny Technicznej wystarczający dokument potwierdzający użytkowanie przez okres 25 lat. Co to oznacza w szczegółach? Tego już nie definiuje żaden dokument oceny technicznej. To było tylko jedno z pytań, które zainicjowały dłuższą dyskusję i miejmy nadzieję, również przyszłe działania.

Uczestnicy konferencji poza dostępem online do wszystkich wystąpień technicznych, zyskali nieograniczony dostęp do platformy wirtualnej przez 30 dni po wydarzeniu.

FireCORR, wspólna inicjatywa AMPP i PSK jest nowym wydarzeniem w światowym kalendarzu konferencji i tegoroczna, choć w związku z pandemią, wirtualna, potwierdziła potrzebę spotkań uczestników procesu budowlanego, ekspertów z dziedziny powłokowych zabezpieczeń ogniochronnych i specjalistów w zakresie antykorozji, by dzielić się praktyczną wiedzą na temat sprawdzonych rozwiązań łączących obie funkcje.

Zatem FireCORR staje się imprezą cykliczną i już dzisiaj zapraszam Państwa na **FireCORR 2022, który odbędzie się w Convention Center and Municipal Fairgrounds, Pasadena, USA, w dniach 7-8 czerwca 2022** <https://www.ampp.org/events/firecorr>

Iwona Gajecka



We protect and
beautify the world™

Łatwo dostępne

ul. Łużycka 8A
81-537 Gdynia
tel. 58 774 99 00
fax 58 774 99 01
customers@ppg.com

Wydarzenia zaplanowane na 2022 rok

PATRONAT PRASOWY: ochrona przed korozją

12-14 July 2022

Krakow, Poland



ETCC 2022
EUROPEAN TECHNICAL COATINGS CONGRESS

Coatings
Inspirations

Since 1950

www.etcc2022.org

ETCC2022 European Technical Coatings Congress 12-14 lipca 2022 w Krakowie

Prezentacje dotyczą najnowszych osiągnięć naukowych i technicznych w tematyce:
Farby. Lakiery. Surowce. Kleje. Materiały Budowlane. Materiały związane. Technologie i Innowacje.
Ten prestiżowy kongres organizowany jest od 70 lat, teraz po raz pierwszy w Polsce.

Tu są Innowacje!

Wymierne Korzyści:

- **Sześć równoległych Sesji z referatami. Prezentacje Posterów.**

Program Kongresu ETCC2022 w:

www.etcc2022.org/en/congress/congress-program

- **Sesje Plenarne.**

Keynote speakers, prezentowani na stronie:

www.etcc2022.org/en/congress/speakers

- **Wystawa. Prezentacje osiągnięć naukowych, technicznych, produktów, urzędzeń, usług.**

Rejestracja przez:

www.etcc2022.org/en/congress/exhibition

- **Sesja „Summer School”**

Program w:

www.etcc2022.org/en/congress/summer-school

Bliższe szczegóły na stronie kongresu:

www.etcc2022.org

W przypadku pytań proszę o kontakt, e-mail:

- etcc2022@sitpchem.org.pl
- koziel.jozef@gmail.com

Jesteśmy w mediach społecznościowych:



UDZIAŁ W KONGRESIE

Rejestracja poprzez:

www.etcc2022.org/en/registration

PUBLIKACJE wystąpień w czasopismach fachowych, szczególnie w:

www.etcc2022.org/en/congress/publication-in-journals

Nagrody po 1000 Euro

przyznawane w kategoriach:

- Najlepszy referat
- Najlepszy referat młodego naukowca (wiek do 35 lat)
- Najlepszy referat o tematyce ekologicznej
- Inne nagrody i wyróżnienia

Konferencja Antykorozyjna

PATRONAT PRASOWY: ochrona przed korozją

28. Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna ANTYKOROZJA · Systemy - Materiały - Powłoki
25–27.04.2022, Ustroń, hotel Jawor



Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Oddział Gliwice, serdecznie zaprasza na kolejną, 28. Ogólnopolską Konferencję Naukowo-Techniczną ANTYKOROZJA 2022.

Referaty i postery konferencji (w formie publikacji) są recenzowane i publikowane w czasopiśmie „Ochrona przed Korozją”.

Podczas konferencji organizowany jest konkurs z nagrodami na najlepszy poster.

Przyznawana jest także nagroda za najlepiej wygłoszony referat w grupie młodych pracowników naukowych.

W dotychczasowych konferencjach licznie uczestniczyli przedstawiciele uznanych placówek naukowo-badawczych zajmujących się korozją, dużych i średnich zakładów przemysłowych oraz przedsiębiorstw produkcyjno-usługowych. Przedstawiali efekty swoich prac badawczych, zapoznawali się ze światowymi nowościami i osiągnięciami, z doświadczeniami i sukcesami w walce z korozją.

Organizatorzy dokładają wszelkich starań, aby tegoroczna konferencja była równie wartościowa i udana jak poprzednie i za-

prasząc zainteresowane firmy do przedstawienia swoich ofert, nowych wyrobów i technologii, a uczestników zachęcając do skorzystania z wiedzy i doświadczeń referentów, koleżeńskiej dyskusji, oraz wyrażenia swoich opinii i spostrzeżeń.

Kluczowe zagadnienia Antykorozyjii '2022:

- Materiały, powłoki, systemy i technologie
- Najnowsze trendy w branży antykorozyjnej
- Kierunki badań antykorozyjnych
- Problemy korozyjne w budownictwie
- Korozja tworzyw – mechanizmy korozji
- Zabezpieczenie maszyn, urządzeń i środków transportu

Informacje: SITPChem Oddz. Gliwice, tel./fax: 32 231 27 26, tel. kom.: 664 421 349,

Zgłoszenia uczestnictwa do 04 kwietnia 2022 r.

Kontakt: www.gliwice.sitpchem.org.pl

PATRONAT PRASOWY: ochrona przed korozją



Bezpłatny webinar PSK
"Farby proszkowe i zakres ich zastosowania"
28 stycznia 2022 r.

Bezpłatny webinar PSK Farby proszkowe i zakres ich zastosowania 28. 01. 2022 r. w godz. 9.00 - 10:30

Agenda spotkania:

1. Farby proszkowe i zakres ich zastosowania – Jacek Łobodziński i Michał Filo z firmy Teknos Sp. z o.o.
2. Powłoki malarskie z farb proszkowych na wyrobach ocynkowanych zanurzeniowo – porównanie wymagań jakościowych GSB i Qualisteelcoat w odniesieniu do normy PN-EN 13438 – Izabela Kunce z Instytutu Badawczego Dróg i Mostów.

Aby wziąć udział należy się zapisać, do 26.01.2022, na stronie:

<https://psk.org.pl/konferencje-psk2/webinar-pt-farby-proszkowe-i-zakres-ich-stosowania>



Bezpłatne wykłady on-line „Przyjazna Nauka” organizowane przez SITPChem

Wykład / Temat	Data, godz.	Wykładowca	Instytucja
Czy energetyka wiatrowa jest naprawdę „zielona”?	25.01.2022 godz. 17.00	Stanisław Oczkowicz	Zarząd Główny SITPChem, Sekretarz Generalny
Katastrofy, straty i utrudnienia życia związane z korozją	8.02.2022 godz. 17.00	dr inż. Agnieszka Królikowska	Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa
Specjacja i jej konsekwencje w inżynierii środowiska	22.02.2022 godz. 17.00	dr hab. Anna Rabajczyk	Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpożarowej, Warszawa

Wykłady odbywają się w trybie zdalnym. Na stronie <http://sitpchem.org.pl/przyjazna-nauka-cykl-zdalnych-wykladow/> jest podany link i kod dostępu a także krótka instrukcja logowania.



We protect and
beautify the world™

**Innowacyjne rozwiązania
techniczne**

ul. Łużycka 8A
81-537 Gdynia
tel. 58 774 99 00
fax 58 774 99 01
customers@ppg.com

Wzorce i Standardy

Na podstawie art. 17 ust. 3 ustawy o drogach publicznych minister właściwy do spraw transportu (obecnie jest to Minister Infrastruktury) może wydawać, rozpowszechniać lub rekomendować wzorce i standardy (WiS) dotyczące przygotowania inwestycji w zakresie dróg publicznych, budowy, przebudowy, remontu, utrzymania lub ochrony tych dróg.

WiS są przeznaczone do dobrowolnego stosowania i stanowią zbiór zasad, wytycznych, wzorów i standardów, opracowanych przez najlepszych specjalistów z danej dziedziny, zalecanych do stosowania przy projektowaniu, wykonywaniu i utrzymywaniu dróg publicznych. WiS nie zastępują ani nie konkurują z Polskimi Normami (PN), są natomiast uzupełnieniem zasobów wiedzy technicznej, w szczególności w obszarach dotychczas nieobjętych normalizacją. Celem WiS jest wspomaganie projektantów, zarządców dróg i całej administracji drogowej, organów administracji architektoniczno-budowlanej i nadzoru budowlanego oraz wykonawców w ich codziennej pracy, poprzez zapewnienie dostępu do najnowszej, aktualnej, sprawdzonej i jednoznacznie sformułowanej wiedzy technicznej w drogownictwie.

WiS składają się z serii opracowań, które podzielono na trzy podstawowe grupy:

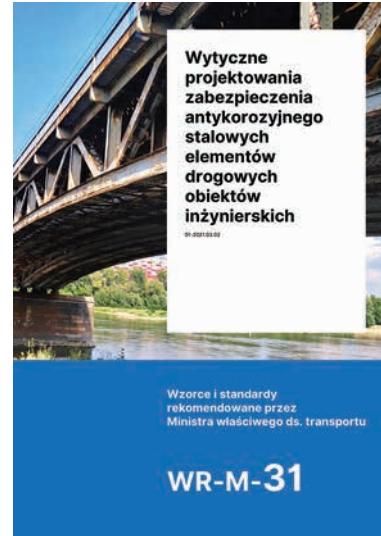
WR-D – wytyczne rekomendowane dotyczące dróg (tzw. drogowe),

WR-M – wytyczne rekomendowane dotyczące drogowych obiektów inżynierskich (tzw. mostowe lub obiektowe),

BIM – wzorce i standardy dotyczące modelowania informacji o budowaniu (Building Information Modeling) dotyczące dróg (BIM-D) i drogowych obiektów inżynierskich (BIM-M).

Planuje się również stworzenie i rozwijanie cyfrowych narzędzi (CN), usprawniających korzystanie z WiS, np. ułatwiających dokonywanie obliczeń lub wyboru rozwiązania, zarówno w części drogowej (CN-D) jak i w części dotyczącej drogowych obiektów inżynierskich (CN-M).

WiS udostępniane są w Biuletynie Informacji Publicznej Ministerstwa Infrastruktury w formacie PDF lub w formie narzędzi cyfrowych. Dostęp do WiS jest bezpłatny i powszechny.



Wytyczne projektowania zabezpieczenia antykorozyjnego stalowych elementów drogowych obiektów inżynierskich

Dokument rekomendował: Minister Infrastruktury w dniu 2 marca 2021 r.

Trzy pierwsze rozdziały to:

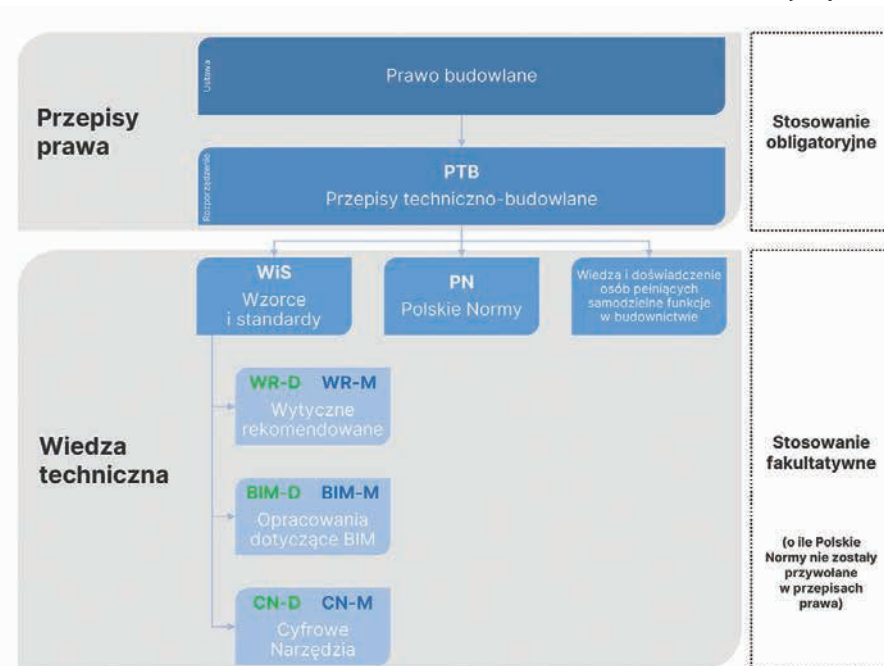
- Przedmiot i zakres opracowania
- Wykaz opracowań powołanych
- Definicje i objaśnienia skrótów

W dalszej części dokumentu omówiono zagadnienia:

- Rodzaje i zasady ochrony antykorozyjnej
- Ochrona konstrukcyjna
- Ochrona materiałowo-strukturalna
- Ochrona powierzchniowa
- Powierzchnie referencyjne
- Techniczne warunki gwarancji
- Wymagania dotyczące utrzymania

Dokument zawiera 3 załączniki:

- Załącznik nr 1. Wymagania dotyczące powłok cynkowych zanurzeniowych, przedstawiane ocynkowni według normy
 - Załącznik nr 2. Badania przyspieszone w celu uzyskania KOT (Krajowej Oceny Technicznej) w odniesieniu do zabezpieczeń antykorozyjnych w środowisku C4 i C5
 - Załącznik nr 3. Wady niedopuszczalne i klasy staranności powłok antykorozyjnych
- Dokument zawiera 47 stron, w tym zdjęcia, rysunki i tabele.



System wymagań technicznych w drogownictwie a WiS.

Źródło: <https://www.gov.pl/web/infrastruktura/o-wzorcach-i-standardach>



Wytyczne projektowania zabezpieczenia antykorozyjnego betonowych elementów drogowych obiektów inżynierskich

Dokument rekomendował: Minister Infrastruktury w dniu 2 marca 2021 r.

Dokument dotyczy zabezpieczeń konstrukcji betonowych, żelbetonowych i z betonu sprężonego poprzez ochronę: konstrukcyjną, materiałowo-strukturalną i powierzchniową.

W zakresie ochrony materiałowo-strukturalnej wytyczne obejmują zasady doboru klas ekspozycji, składników betonu oraz sposobu wbudowania i pielęgnacji betonu przeznaczonego do wykonywania konstrukcji betonowych, żelbetonowych i z betonu sprężonego. W zakresie zabezpieczenia antykorozyjnego elementów betonowych drogowych obiektów inżynierskich wytyczne dotyczą wyrobów lub zestawów do wykonywania ochrony powierzchniowej elementów nie przeznaczonych do obciążenia ruchem pieszych lub kołowym oraz nie przeznaczonych do stosowania na powierzchniach w podziemnych i zasypanych gruntem obiektach inżynierii komunikacyjnej.

Dokument zawiera 31 stron, w tym rysunki i tabele i jest podzielony na rozdziały:

- Przedmiot i zakres stosowania
- Wykaz opracowań powołanych
- Definicje i objaśnienia skrótów
- Rodzaje zabezpieczeń
- Ochrona konstrukcyjna
- Ochrona materiałowo-strukturalna
- Ochrona powierzchniowa

Omówione dokumenty można w całości pobrać ze strony:
<https://www.gov.pl/web/infrastruktura/wr-m>

Konstrukcje wieżowe żelbetowe i murowe. Podstawy diagnostyki

Autor: Marek Lechman



Wyd. Instytut Techniki Budowlanej

Rok wydania: 2020

ISBN: 978-83-249-8566-1

192 strony, oprawa: miękka

Cena 63 zł

W monografii prezentowane są wyniki prac badawczych i ekspertyzowych oraz obserwacji prowadzonych w okresie ostatnich trzydziestu lat, dotyczących żelbetonowych i murowych konstrukcji

wieżowych w zakresie obejmującym zarówno badania poligonowe, laboratoryjne, jak i wyniki analiz obliczeniowych. W tym okresie wdrożono w Polsce do praktyki projektowania i wykonawstwa postanowienia norm europejskich, związane z zastrzonymi wymaganiami ochrony środowiska i zapewnieniem trwałości tych konstrukcji.

W pracy przedstawiono zasady ustalania wartości obciążeń i oddziaływań, jak również podstawowe ustalenia dotyczące projektowania i wymiarowania konstrukcji wieżowych według norm PN-EN. Szczegółowo opisano procedurę dotyczącą wyznaczania charakterystycznego obciążenia wiatrem w kierunku działania wiatru w odniesieniu do konstrukcji wieżowych cylindrycznych i zbieżnych.

Omówiono diagnostykę typów konstrukcji, zgodnie z wymaganiami przyjętymi w aktualnych normach europejskich, wraz z przykładami zastosowań w odniesieniu do istniejących obiektów. Ukazano wiele oryginalnych rozwiązań w postaci analitycznej, z uwzględnieniem fizycznej nieliniowości materiałów. Przedstawiono także diagnostykę typów konstrukcji wieżowych oraz system komputerowy wspomaganego monitoringu konstrukcji wieżowych wraz z programami komputerowymi powstałymi na bazie opracowanych w monografii algorytmów obliczeniowych.

Spis treści:

1. Wstęp
2. Wymagania w zakresie projektowania konstrukcji wieżowych
3. Podstawy wymiarowania przekrojów wież żelbetonowych zginanych z udziałem siły osiowej
4. Nieliniowa analiza nośności przekrojów wież żelbetonowych zginanych z udziałem siły osiowej
5. Kominy żelbetowe
6. Kominy murowane
7. Żelbetowe konstrukcje wież antenowych
8. Inne konstrukcje wieżowe
9. System komputerowo wspomaganego monitoringu konstrukcji wieżowych. Programy komputerowe

Bibliografia. Normy, instrukcje, wytyczne, obwieszczenia



We protect and
beautify the world™

Doskonałe powłoki
antykorozyjne i ogniochronne

ul. Łużycka 8A
81-537 Gdynia
tel. 58 774 99 00
fax 58 774 99 01
customers@ppg.com

Beton bardziej przyjazny dla klimatu

Szwedzka firma energetyczna Vattenfall ostatnio opracowała produkt nazwany bardziej przyjaznym dla klimatu betonem dla elektrowni wodnych, który wymaga użycia mniejszej ilości cementu, pozwalając na zmniejszenie emisji dwutlenku węgla o jedną czwartą.

Aby osiągnąć zmniejszenie zawartości cementu w konstrukcjach betonowych, firma Vattenfall zastosowała produkt uboczny, który reaguje z cementem. W następstwie tego odkrycia firma planuje wykorzystanie nowego betonu do wymiany części istniejącej zapory w elektrowni Lilla Edet w Göta älv niedaleko Gothenburg w Szwecji. Firma planuje zakończenie tych prac do 2024 roku.

Wcześniej przeprowadzono szeroko zakrojone badania zmierzające do upewnienia się, że beton jest wystarczająco wytrzymały i spełnia wysokie wymagania dla budowy konstrukcji hydrotechnicznych, a także założoną trwałość konstrukcji 100 lat.

Jednym z potencjalnych niebezpieczeństw było ryzyko nadmiernej wydzielania się ciepła wewnątrz betonu podczas odlewania dużych elementów, co mogłoby doprowadzić do powstania pęknięć. Podczas prób stwierdzono jednak, że zmniejszenie zawartości cementu w betonie spowodowało obniżenie temperatury wewnątrz betonu i wyeliminowało konieczność chłodzenia tych elementów. Potwierdzenie tego otrzymano podczas prób na pełną skalę, co zachęciło firmę do dalszych prac i rozszerzenia zastosowania tego produktu, np. w elektrowniach wiatrowych, to jednak będzie wymagało nieznacznej zmiany w składzie cementu.

Na podstawie: www.paintsquare.com, 17.08.2021

Monitorowanie korozji w betonowym akwarium

W opracowaniu przedstawiono wyniki inspekcji stanu korozyjnego dużego akwarium (The Great Ocean Tank in Charleston, South Carolina, USA) po 20-letnim okresie użytkowania.

Ogólnie wyniki tej kontroli pokazały, że doskonały projekt zapobiegł potencjalnej korozji spowodowanej agresywnością środowiska w publicznych akwariach. Po 20 latach eksploatacji Great Ocean Tank jest w dobrym stanie, a pozostanie jeszcze w eksploatacji przez 20 lat przed wykonaniem poważnych napraw. Niektóre elementy mogą być zastąpione w ciągu najbliższych pięciu lat. Te obszary nieuchronnie mają krótszą żywotność niż większość zbiornika i są wyeksponowane, aby zasygnalizować pierwsze oznaki korozji.

Na podstawie: M. Lee, R. Tinnea, *Materials Performance*, vol. 59, nr 3, s. 28-32

Aktualny przegląd ważnych dla przemysłu inhibitorów korozji cynku

Cynk, ważny metal nieżelazny, jest czwartym najczęściej używanym metalem na świecie. Ma niezliczone zastosowania zarówno w przemyśle, jak i w innych segmentach życia codziennego. Podstawowym zastosowaniem cynku jest galwanizacja oraz użycie jako anody w bateriach i akumulatorach. Stal pokryta cynkiem, czyli stal ocynkowana, jest szeroko stosowana w przemyśle. Pomimo, że cynk chroni wiele metali przed korozją, sam ulega korozji w środowisku kwaśnym, zasadowym i obojętnym. Właściwości antykorozyjne cynku są istotne we wszystkich gałęziach przemysłu, w których jest on stosowany bezpośrednio lub pośrednio w formie powłoki ochronnej.

Dogłębna analiza literatury wykazała, że korozja cynku w środowisku kwaśnym i zasadowym była badana przez wielu naukowców, a różne klasy inhibitorów były wypróbowywane w różnych warunkach eksperymentalnych. Większość inhibitorów można zaliczyć do inhibitorów doskonałych o efektywności inhibicji rzędu 80–90%. Pomimo, że jest to przedmiot intensywnej badań, systematyczna dokumentacja na ten temat nie jest dostępna w literaturze.

Opublikowany przegląd literatury łączy prace badawcze dotyczące korozji i badań inhibitornia cynku i stali ocynkowanej w okresie ostatnich trzech dekad. W artykule przeglądowym przedstawiono różne inhibitory chemiczne stosowane w celu złagodzenia degradacji cynku w środowisku kwaśnym, zasadowym i zbliżonym do neutralnego. Podano również szczegółowe studium technik nakładania powłok. Opisano więcej inhibitorów korozji w środowisku kwaśnym niż korozji w środowisku alkalicznym i prawie neutralnym. Nadal istnieje możliwość zbadania zachowań korozyjnych cynku w środowisku alkalicznym i wprowadzenia innowacyjnej klasy inhibitorów. Niektóre z tych inhibitorów mogą być wypróbowane do zastosowań przemysłowych. Jednocześnie, aby zrozumieć tendencje adsorpcyjne inhibitorów, konieczne jest zastosowanie kilku zaawansowanych technik eksperymentalnych.

Metody takie jak spektroskopia UV-VIS, spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera FT-IR, absorpcyjna spektroskopia atomowa AAS, spektroskopia ramanowska i dyfrakcja rentgenowska dostarczyłyby informacji o adsorpcji inhibitorów na powierzchniach metali, czego bardzo brakuje w literaturze. Ponadto wgląd w modelowanie obliczeniowe, takie jak badania DFT (teoria funkcji gęstości), rozkład ładunku Mullikena i symulacje Monte-Carlo mogłyby przynieść dodatkowe informacje na temat mechanistycznego aspektu inhibicji korozji w bardziej realistyczny sposób.

Bibliografia składa się z 108 pozycji.

Na podstawie: M. Pais, P. Rao, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* 2021, 7: 117, s. 1–13

Wynalazki

Biuletyn Urzędu Patentowego Nr 26/2021

Metoda polimeryzacji przepuszczalnych materiałów porowatych z zastosowaniem monomeru i promieniowania UV

Twórcy: Szczepański Zbigniew · Firma: Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Bydgoszcz · Zgłoszenie 433307, s. 13

Kompozyt termoplastyczny i sposób otrzymywania kompozytu termoplastycznego na bazie polilaktidu do zastosowanego w technice przyrostowej

Twórcy: Pawlak Wojciech; Wieleba Wojciech; Kowalewski Piotr; Kujawa Maciej; Przekop Robert; Dobrosielska Marta; Sztorch Bogna; Brząkański Dariusz · Firma: Politechnika Wrocławska, Wrocław; Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań · Zgłoszenie 433343, s. 13 - 14

Urządzenie i sposób do wytwarzania powlekanego drutu metalowego

Twórcy: Cerato Silverio, Cz · Firma: TIVANO BALTIC sp.z o.o., Gdańsk · Zgłoszenie 433349, s. 14 - 15

Sposób powlekania powierzchni elastycznych warstwą o własnościach przeciwdrobnoustrojowych

Twórcy: Laska Mateusz · Firma: GRUPA AZOTY SA, Tarnów · Zgłoszenie 433306, s. 15

Powłoka nanokompozytowa Mo-Mo₂N, zwłaszcza na łożyska ślizgowe i sposób otrzymywania powłoki nanokompozytowej Mo-Mo₂N

Twórcy: Adamiak Stanisław; Bochnowski Wojciech; Dziedzic Andrzej; Szyller Łukasz · Firma: Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów · Zgłoszenie 436219, s. 15

Zastosowanie nanokompozytu zawierającego jony miedzi w matrycy krzemionkowej me-zoporowatej typu SAB -15, jako materiału ochronnego przed różnego rodzaju mikroorganizmami i wirusami w tym koronawirusami

Twórcy: Laskowski Łukasz; Laskowska Magdalena; Duskocz Marek; Duskocz Jacek · Firma: ROOT-INNOVATION sp.z o.o., Wrocław · Zgłoszenie 433328, s. 17 - 18

Biuletyn Urzędu Patentowego Nr 27/2021

Metoda zabezpieczania drewna, w tym drewnianych elementów konstrukcyjnych przed działaniem ognia, oraz skład mieszanek uniepalniającej

Twórcy: Mazela Bartłomiej; Perdoch Waldemar; Pałubicki Bartosz · Firma: MIEDZIŃSKI GRUPA KAPITAŁOWA sp.z o.o., Kowale · Zgłoszenie 433369, s. 11 - 12

Sposób wytwarzania kompozytu polimerowego metodą odlewania rotacyjnego

Twórcy: Andrzejewski Jacek; Szostak Marek · Firma: Politechnika Poznańska, Poznań · Zgłoszenie 433445, s. 11

Sposób wytwarzania wyrobu polimerowego metodą odlewania rotacyjnego

Twórcy: Andrzejewski Jacek; Szostak Marek · Firma: Politechnika Poznańska, Poznań · Zgłoszenie 433446, s. 11

Sposób otrzymywania termoplastycznych kompozytów z osnową polimerową wzmocnioną poliestrowymi włóknami krótkimi

Twórcy: Franciszczak Piotr · Firma: Zachodniopomorski Uniwersytet

Technologiczny w Szczecinie, Szczecin · Zgłoszenie 433436, s. 17

Modyfikowany bentonit, kompozycja na bazie modyfikowanego bentonitu oraz sposób wytwarzania modyfikowanego bentonitu

Twórcy: Przybysz Kazimierz; Paczkowska Joanna · Firma: PRZYBYSZ KAZIMIERZ NATURAL FIBERS ADVANCED TECHNOLOGIES, Łódź · Zgłoszenie 433423, s. 13

Farba proszkowa

Twórcy: Pilch-Pitera Barbara; Byczyński Łukasz; Wojturski Jakub; Wojturska Joanna; Czachor Dominika; Wrona Paulina · Firma: ATM LIGHTING sp.z o.o., Gdańsk · Zgłoszenie 433429, s. 17

Sposób obróbki cieplnej i/lub cieplno-chemicznej elementów ze stali oraz zintegrowany piec hartowniczy do dostosowania tego sposobu

Twórcy: Przygoński Tomasz · Firma: SECO/WARWICK SA, Świebodzin · Zgłoszenie 433363, s. 23

Biuletyn Urzędu Patentowego Nr 28/2021

Sposób zabezpieczania powierzchni modeli odlewniczych i urządzenie do nanoszenia powłok zabezpieczających powierzchnie modeli odlewniczych

Twórcy: Waksmundzki Mieczysław; Waksmundzki Marcin; Zych Jerzy · Firma: MTM MODELE sp.z o.o., Wieliczka · Zgłoszenie 433463, s. 13

Podkład do powłok dachowych

Twórcy: Sekler Joachim; Pola Krystian · Firma: IZOBUD sp. z o.o., Łąki Kozielskie · Zgłoszenie 433472, s. 14

Biuletyn Urzędu Patentowego Nr 29/2021

Sposób wytwarzania kompatybilnego komponentu o właściwościach antybakteryjnych do matowego lakieru nawierzchniowego bezbarwnego dwuskładnikowego wodorozcieńczalnego poliuretanowego

Twórcy: Karbownik Iwona; Paśnik Przemysław; Bułat Rafał · Firma: BUŁAT RAFAŁ ARTBP SC, Łódź; PAŚNIK PRZEMYSŁAW ARTBP SC, Łódź · Zgłoszenie 433532, s. 13 - 14

Sposób otrzymania antybakteryjnych nanokompozytów tlenku cynku

Twórcy: Krol-Gorniak Anna; Pomastowski Paweł; Railean-Plugaru Viorica; Buszewski Bogusław · Firma: Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Toruń · Zgłoszenie 435325, s. 15

Biuletyn Urzędu Patentowego Nr 30/2021

Nanocząstki złota mające kształt fistaszków do zastosowania jako środki o aktywności przeciwdrobnoustrojowej i/lub sporobójczej, nanosystem, kompozycja farmaceutyczna i środek dezynfekcyjny zawierające takie nanocząstki oraz sposób dezynfekcji

Twórcy: Bucki Robert; Piktel Ewelina; Wnorowska Urszula; Depciuch Joanna; Parlińska-Wojtan Magdalena · Firma: Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, Białystok; Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk, Kraków · Zgłoszenie 433602, s. 11



We protect and
beautify the world™

**Piękno, trwałość,
bezpieczeństwo**

ul. Łużycka 8A
81-537 Gdynia
tel. 58 774 99 00
fax 58 774 99 01
customers@ppg.com



PRENUMERATA

2022

Sprawdź
PAKIET!

www.ochronaprzekorozyja.pl

WYDAWNICTWO SIGMA-NOT 

Dodatkowe informacje na stronie www.sigma-not.pl
Kontakt: tel.: 22 840-35-89 prenumerata@sigma-not.pl